

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет  
технологии и дизайна»

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ  
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

**III Международная научная конференция**

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

Санкт-Петербург 2015

**УДК 541.6:678(063)**

**ББК 24.7+35.73:94**

**C56**

C56 Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов: тез. докл. Междунар. науч. конф. / С.-Петербургск. гос. ун-т технологии и дизайна. – СПб.: ФГБОУВПО «СПГУТД», 2015. – 170 с.

**ISBN 978-5-7937-1163-0**

**ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:**

Демидов А. В. – председатель

Новоселов Н. П. – сопредседатель

Киселев А. М. – заместитель председателя

Мачалаба Н. Н. – заместитель председателя

Сашина Е. С. – ученый секретарь

Аким Э. Л. – Санкт-Петербург (Россия)

Боголицын К. Г. – Архангельск (Россия)

Бочек А. М. – Санкт-Петербург (Россия)

Бусыгин Н. Ю. – Санкт-Петербург (Россия)

Витковская Р. Ф. – Санкт-Петербург (Россия)

Горальски Я. – Лодзь (Польша)

Дащенко Н. В. – Санкт-Петербург (Россия)

Жуковский В. А. – Санкт-Петербург (Россия)

Заборски М. – Лодзь (Польша)

Захаров А. Г. – Иваново (Россия)

Зевацкий Ю. Э. – Санкт-Петербург (Россия)

Зыкова И. В. – Великий Новгород (Россия)

Койфман О. И. – Иваново (Россия)

Лысенко А. А. – Санкт-Петербург (Россия)

Михайловская А. П. – Санкт-Петербург (Россия)

Морыганов А. П. – Иваново (Россия)

Панарин Е. Ф. – Санкт-Петербург (Россия)

Пахомов П. М. – Тверь (Россия)

Федорова Н. С. – Любляна (Словения)

Цобкалло Е. С. – Санкт-Петербург (Россия)

Шарнин В. А. – Иваново (Россия)

**УДК 541.6:678(063)**

**ББК 24.7+35.73:94**

**ISBN 978-5-7937-1163-0**

© ФГБОУВПО «СПГУТД», 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ, ВОЛОКНИСТЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ОБРАБОТКИ.....	4
НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ.....	69
СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ХИМИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ.....	100
ТЕХНОЛОГИИ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	124
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	146

# **РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ, ВОЛОКНИСТЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ИХ ОБРАБОТКИ**

## **О СОЗДАНИИ ИНЖИНИРИНГОВОГО ЦЕНТРА ПО ПРОИЗВОДСТВУ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТВЕРИ**

Тверской государственный университет

**П. М. Пахомов**

Решением Конкурсной комиссии Министерства образования и науки Российской Федерации (протокол от 15 сентября 2014 г.) на базе Тверского государственного университета (ТвГУ) с участием ВНИИСВ г. Тверь и Института биохимии им. А. Н. Баха РАН создается Инжиниринговый центр по промышленной биотехнологии и зеленой химии (ИЦ «Зеленая химия»). Данные организации обладают необходимым потенциалом и ресурсами, объединение которых позволит решить задачу преодоления разрывов между фундаментальными научными исследованиями, ОКР и промышленным производством, сформировать устойчиво развивающуюся инжиниринговую компанию, отвечающую современным вызовам.

В задачи ИЦ «Зеленая химия» входит реализация полной технологической цепочки от переработки исходной растительной биомассы, через продукты специальной химии (карбоновые кислоты, спирты и др.) до производства широкой номенклатуры биоразлагаемых полимерных материалов. При этом ключевой особенностью проекта является наличие достаточного количества компетенций для сопровождения всего технологического цикла: от предобработки биологического сырья к ферментативной конверсии в технические сахара и микробиологического получения карбо-

новых кислот, как полупродуктов для химического синтеза биоразлагаемых полимеров.

Производство продуктов зеленой химии имеет ряд ключевых преимуществ (доступность и низкая стоимость возобновляемого сырья, возможность получения из различных видов биомассы широкого ассортимента малотоннажной продукции в рамках одного компактного опытно-промышленного производства):

- Тара и упаковка со свойствами контролируемого биоразложения;
- Изделия медицинского назначения: рассасывающиеся хирургические материалы, импланты, материалы для «депо» лекарственных препаратов, бандажи, пластыри, отливка форм индивидуальных протезов и т.д.;
- Реагенты при эксплуатации нефтяных и газовых скважин (полимерный реагент для вытеснения нефти);
- Полилактидные волокнистые материалы широкого ассортимента: монопилы, штапельные волокна различных видов, нетканые материалы (спан-бонд) и другие текстильные структуры (геотекстиль, военный текстиль, спортивная одежда, камуфляжные сетки, домашний текстиль, армирующие волокна для КМ, рыболовные снасти и т.д.);
- 3D-модели и сырье для 3D-принтинга;
- Армирующие материалы, связующие для композиционных материалов;
- Антифризы, противообледенительные жидкости для нужд авиации (в том числе и военной) и др.

Кроме того, в России отсутствует производство многих карбоновых кислот, поэтому будет решена и задача импортозамещения в данном направлении.

Стратегия реализации проекта предполагает три основных стадии. На первой, преинвестиционной стадии, в 2014 году решены организационные задачи, в том числе: формирование организационной структуры, создание юридического лица, разработка системы бизнес-процессов, мероприятия по продвижению на рынке инжиниринговых услуг, подбору и развитию персонала. На второй, инвестиционной стадии, в 2015 году, будут решены следующие задачи: монтаж и запуск оборудования, начало оказания услуг, отработка взаимодействия с ключевыми клиентами, реализация

пилотных проектов, формирование стандартных пакетов услуг инжиниринга. На третьей, операционной стадии, в 2016-2018 году, будет осуществлен выход на операционный режим окупаемости проекта.

Общая потребность в финансировании составит 720 млн. руб., из которой объем государственной субсидии – 170 млн. руб., внебюджетные средства – 550 млн. руб.

## **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЛАЖНОСТНЫХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБРАБОТКАХ**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**К. Н. Бусыгин, С. Ф. Гребенников, Д. А. Каширский, А. М. Чельшев**

Получение полимерных материалов, отделка, переработка в композиционные материалы эксплуатация и т. д. постоянно связаны с взаимодействием материала с водой и водяным паром. Абсорбция паров воды с образованием гомогенного твердого раствора воды в гидрофильном материале вызывает конформационные изменения в надмолекулярной структуре полимера, изменяет вязкоупругие и диэлектрические свойства, снижает температуру стеклования аморфных частей полимера, неоднозначно влияет на объем твердого раствора и некоторые другие свойства. В связи с этим целью работы была разработка методов теоретического расчета некоторых свойств полимерных материалов на основании минимального экспериментального материала.

Абсорбция воды стеклообразными частично кристаллическими полимерами была аппроксимирована термическим уравнением сорбции:

$$a = a_0^0 \exp\left(-\left(\left(-\Delta\mu_1 / E\right)^{0,7} - \alpha(T - T_0)\right)\right), \quad (1)$$

где  $a$  – величина сорбции при парциальном давлении пара  $P$  и температуре  $T$ ;  $a_0^0$  – предельная величина сорбции при давлении насыщенного пара  $P_0$  температуре  $T_0$ ;  $\Delta\mu_1 = RT\ln(P/P_0)$  – изменение химического потенциала водяного пара при сорбции;  $E$  – характеристическая энергия сорбции;  $\alpha = (\partial \ln a / \partial T)_{\Delta\mu_1}$  – термический коэффициент сорбции.

$E$  и  $\alpha$  можно рассчитать исходя из структуры элементарного звена по эмпирическим уравнениям:

$$E = 350 + 3,3\Delta E^*; \quad (2)$$

$$\alpha = 1,1 \cdot 10^{-3} - 1,12 \cdot 10^{-5} \Delta E^*, \quad (3)$$

где  $\Delta E^*$  – удельная энергия когезии полимера (Дж/г), вычисляется методом Аскадского аддитивных вкладов атомов элементарного звена полимера.

Показано, что степень кристалличности можно вычислить по уравнению:

$$X'_c = 1 - (Ea_0)/(E^{am}a_0^{am}), \quad (4)$$

где  $E^{am}$  и  $a_0^{am}$  – константы уравнения (1) для аморфного аналога полимера.

Из уравнения (1) следует выражение для расчета важнейшего параметра сушки – интегральной теплоты десорбции воды:

$$q_i = (Ea_0(1 - \alpha T) \cdot \Gamma(1/0,7))/(0,7M_1), \quad (5)$$

где  $\Gamma(1/0,7) = 0,8861$  – гамма-функция.

Растворенная в полимере вода резко снижает температуру стеклования ( $T_g$ ). Начало перехода аморфных частей полимера в высокоэластическое состояние связывают с точкой перегиба изотермы абсорбции  $\partial^2 f(a, T)/\partial a^2 = 0$ . Решение этого условия, исходя из уравнения (1), привело к простому выражению для зависимости  $T_g$  от относительной влажности среды  $h = P/P_0$ :

$$T_g = -E(-0,43 - 1,43 \ln h)^{1,43} / (R \ln h). \quad (6)$$

Закономерности изменения объемной деформации во влажных средах важны при проектировании композиционных материалов. В этом случае «гость» и «хозяин» могут иметь в такой системе разные характеристики изменения объема, что может привести к расслоению системы.

Исходя их фундаментального уравнения термодинамики для многокомпонентной системы, выражая химические потенциалы компонентов и давление набухания из уравнения (1), получили выражение для изменения объема системы от относительной величины ( $\theta = a/a_0$ ) абсорбции воды:

$$\Delta V = \frac{0,7\theta a_0}{(1 + a_0\theta)^2 (-\ln \theta)^{0,43}} \left[ -(-\ln \theta)^{1,43} + \frac{a_0\theta^{0,77}}{0,7} \right]. \quad (7)$$

Общей закономерностью сорбции воды в полимерных системах является сжатие системы, когда она находится в стеклообразном состоянии, и дальнейшее увеличение объема при переходе аморфных областей полимера в высокоэластическое состояние. Полученное выражение (7) удовлетворительно передает эти явления.

В работе показана информативность метода ДСК для характеристики фазовых и релаксационных явлений в полимерных системах.

## **ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ВИСМУТА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ РАЗЛИЧНОГО ВИДА**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**Л. Е. Виноградова, Е. В. Саклакова, Ю. Е. Федорова**

Анализ информационных источников показал, что несмотря на уникальные свойства висмут-содержащих микро-, нанокомпозитов, в которых матрицей являются сорбенты различной природы, процессы сорбции ионов висмута изучены недостаточно.

В настоящей работе приводятся данные, характеризующие сорбционные свойства по отношению к ионам  $\text{Bi}^{+3}$ , таких сорбентов как КУ-1, КУ-2-8 и угля БАУ-МФ.

Основные характеристики выбранных сорбентов представлены в **таблице**.

В ходе исследований, получены данные, характеризующие кинетику поглощения ионов  $\text{Bi}^{+3}$  сорбентами, влияние температуры на величину и скорость адсорбции.

### Основные характеристики изучаемых сорбентов

Свойства	Тип сорбента		
	КУ-1	КУ-2-8	БАУ-МФ
Общий объем сорбционного пространства по парам толуола, см <sup>3</sup> /г	0,2±0,1	0,2±0,1	0,5±0,1
Содержание ионогенных групп по сорбции NaOH, ммоль/г	1,6±0,1	0,9±0,1	0,4±0,1
Содержание ионогенных групп по сорбции HCl, ммоль/г	19,9±0,1	6,7±0,1	0,9±0,1

Показано, что ионоит КУ-1 способен при 22 °С максимально сорбировать из водных растворов нитрата висмута с концентрацией иона 0,05 ммоль/л, при модуле ванны 100 – 100 ± 2 мг/г висмута. В аналогичных условиях сорбция висмута БАУ-МФ и КУ-2-8 составляют 103 ± 2 и 65 ± 2 мг/г, соответственно.

Установлено, что с увеличением температуры поглотительная способность по отношению к  $\text{Bi}^{+3}$  повышается у всех исследованных сорбентов.

### ВАКУУМНАЯ ИНФУЗИЯ, КАК ОДИН ИЗ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ФОРМОВАНИЯ КРУПНОГАБАРИТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

<sup>1</sup> ОАО «Средне-Невский судостроительный завод»

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**А. А. Безруков<sup>1</sup>, А. А. Лысенко<sup>2</sup>**

В настоящее время существует множество способов получения композитных изделий, например экструзия, намотка, заливка в форму, центробежное формование и др. Однако для целей аэрокосмической отрасли машиностроения, судостроения и некоторых других областей необходимо освоение технологий, позволяющих изготавливать крупногабаритные изделия из полимерных композиционных материалов (ПКМ). В настоящее

время наиболее освоенным методом изготовления крупногабаритных изделий из ПКМ является контактное формование (ручная выкладка). В тоже время одним из перспективных методов изготовления крупных изделий сложной конфигураций, является вакуумная инфузия.

Метод вакуумной инфузии основан на пропитке армирующих материалов (АМ) связующим при давлениях ниже атмосферного. Главными преимуществами этого способа являются получение композитных изделий с высоким объёмным армированием (соотношение АМ/связующее 65/35% в отличии от метода контактного формования, где это соотношение составляет 50/50%); изделий с низкой пористостью (в процессе вакуумирования исключаются все воздушные вкрапления); очень важно и то, что в процессе формования уменьшается эмиссия вредных веществ в атмосферу (весь процесс происходит под вакуумной плёнкой). Уменьшаются трудоёмкость и материалоемкость изготовления изделий. В процессе инфузии необходимо меньшее количество смолы за счёт большего содержания АМ в структуре ламината (по сравнению с изделиями, полученными контактным формованием). Увеличивается прочность готовых изделий (в сравнении с контактным методом формования физико-механические показатели увеличиваются в среднем на 20 %). Это, в свою очередь, приводит к уменьшению толщин деталей при сохранении необходимых прочностных характеристик, а следовательно, уменьшается вес конечного продукта. Уменьшение веса готовых деталей и конструкций создаваемых аппаратов приводит к значительной экономии при дальнейшей эксплуатации, например за счет снижения расхода топлива.

Метод вакуумной инфузии имеет несколько разных схем подачи связующего в армирующий наполнитель: от центра к периферии, от одного края к другому, от периферии к центру, что позволяет подобрать оптимальную схему изготовления конструкций практически любой формы и сложности.

Учитывая все достоинства способа вакуумной инфузии, становится очевидным, что его промышленное освоение весьма перспективно в нынешних условиях развития отрасли композиционных материалов и в частности в судостроении.

# ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**О. В. Асташкина, А. А. Лысенко**

Активированные угли (АУ) и активированные углеродные волокна (АУВ) в частности, являются полифункциональными сорбентами. Под полифункциональностью мы подразумеваем разнообразие механизмов связывания и удержания на развитой поверхности активированных углеродных сорбентов адсорбированных веществ. С одной стороны, как показано в многочисленных публикациях, возможен механизм физической адсорбции. С другой стороны в водных средах или при высокой влажности сорбентов, проявляются ионообменные свойства: АУ и АУВ, странным образом, являются полиамфолитами, хотя природа анионогенных групп до сих пор не выявлена. Существует мнение, что углеродные структуры АУ и АУВ способны образовывать  $\pi$ -комплексы с сорбируемыми веществами [1]. Кроме того высказано предположение [2], что одним из механизмов адсорбции является взаимодействие радикалов поверхности активированных углей с адсорбируемыми веществами. И абсолютно несомненно, что адсорбция в структуре АУВ и АУВ может происходить за счет окислительно-восстановительных реакций, т.к. углеродные сорбенты являются прекрасными восстановителями. Одним из наиболее показательных примеров, характеризующих загадочности и многообразие механизмов адсорбции на АУ и АУВ является адсорбция цианокомплексов золота, положенная более 300 лет назад в основу технологии извлечения этого металла из золотосодержащих руд. Адсорбция цианокомплексов на таких сорбентах увеличивается с понижением температуры – явный признак физической адсорбции. Однако десорбция не повышается при подъеме температуры. Десорбировать цианокомплексы золота чрезвычайно сложно, даже сильными кислотами. Для этого используются специальные комплексообразующие смеси. На сегодняшний день насчитывается более 15 теорий “объясняющих” механизмы удержания цианокомплексов золота в активированных углях. Не менее интересно ведет себя, при адсорбции на АУ и

АУВ, всеми известный, но до конца не “понятый” краситель метиленовый голубой (МГ) [3]. Его адсорбция с понижением температуры возрастает, но десорбировать МГ с повышением температуры удается всего на %. Об ионообменном механизме закрепления МГ в структуре АУ свидетельствует возможность его десорбции концентрированной соляной кислотой, да и то не на 100%. Какие же ионообменные группы связывают МГ? Существуют и другие аналогичные примеры – адсорбция висмута [4]. Но в этом случае следует учитывать еще один механизм – восстановление, восстановительную адсорбцию. В восстановительно-окислительных механизмах адсорбции, например Pt, Pd, Au, Ag из кислых сред, могут быть выделены некоторые особые варианты, свидетельствующие об особых механизмах взаимодействия сорбент-сорбат. В наших работах показано, что в процессах окислительно-восстановительной адсорбции, может наблюдаться латентный период, во время которого адсорбция не происходит. Но по истечении определенного времени, адсорбция происходит, что может свидетельствовать об изменении свойств и структуры сорбента [5]. Как изменяются свойства АУ во времени, так же является одним из интереснейших аспектов рассматриваемого вопроса.

### Литература

1. *Simonov P.A.* On the Nature of the Interaction of  $H_2PdCl_4$  with the Surface of Graphite-like Carbon Materials / P.A. Simonov [et al.] // Carbon, 1997. Vol. 35, № 1. P. 73–82.
2. *Dougall, G.J.Mc.* The Mechanism of the adsorption of aurocyanide onto activated carbon / G.J. Mc. Dougall [et al.] // J. S. Atr. Inst. Min. Metal., 1982. № 80 (9). P. 344–360.
3. *Лысенко А.А., Мухина О.Ю., Пискунова И.А.* Адсорбция красителей активированными углеродными волокнами различной пористости // ЖПХ, 2003. Т. 76. № 6. С. 926–930.
4. *Асташкина О.В., Лысенко А.А., Саклакова Е.В.* Модификация активированных углеродных волокон нано и микрочастицами висмута // Дизайн. Материалы. Технологии, 2013. №5 (30). С. 119–124.
5. *Лысенко, А.А.* Особенности сорбционного извлечения палладия из растворов хлоро- и сульфатоккомплексов новым углеродным волокном /

А.А. Лысенко, С.А. Симанова, Н.М. Бурмистрова [и др.] // ЖПХ, 1998. Т. 71. Вып. 3. С. 375–380.

## **АДСОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**О. В. Асташкина**

Если рассматривать все сорбционноактивные углеродные материалы, то есть материалы, содержащие в своей структуре более 60 % углерода, то в их перечень войдут вещества от обугленных головешек до графенов. Нами проведен сравнительный анализ адсорбционных свойств лишь части углеродных сорбентов – активированных углей (АУ), активированных углеродных волокон (АУВ), терморасширенного графита (ТРГ), углеродных нанотрубок (УНТ) и технического углерода (ТУ). Почему был сделан такой выбор? Во-первых, все вышеперечисленные углеродные материалы обладают различной структурой: плотностью упаковок углерода, наличием функциональных групп, удельной поверхностью и пористостью, но интересно было сравнить их адсорбционную способность в одинаковых условиях: температура, концентрация, время, рН. Во-вторых, интересно было выяснить как размер частиц сорбентов и их морфология влияют на размер частиц металлов, восстановленных на их поверхности в случае адсорбции ионов Au, Ag, Pt и других металлов, способных самопроизвольно восстанавливаться при взаимодействии с углеродом. Зачем это нужно? Дело в том, что углеродные носители, декорированные частицами металлов являются прекрасными катализаторами. Кроме того нано- и микрокомпозиты в виде углеродных частиц с закрепленными в их структуре металлами в ряде случаев обладают высокой бактерицидной активностью. В третьих композиты сорбент-металл обладая высокой электропроводностью могут быть наполнителями в непроводящих матрицах (фторопласты, полиолефи-

ны, полиамиды и др.), значительно изменяя их электрофизические свойства, что, в частности, необходимо при разработке газодиффузионных подложек в топливных ячейках водородных источников тока. Кроме того проведенные исследования важны и для понимания механизмов процессов адсорбции и закрепления в фазе сорбентов ионов металлов, их комплексов и восстановленных форм.

Выше мы касались лишь одной из граней адсорбции ионов металлов на углеродных сорбентах – восстановительной адсорбции. Однако АУ, АУВ и другие углеродные материалы способны сорбировать ионы Fe, Ni, Cu и др. в результате ионного обмена, т.к. являются полиамфолитами. Это свойство важно при использовании углеродных сорбентов в процессах фильтрации и тонкой доочистки воды, в том числе питьевой. В каких количествах и каким образом адсорбируются ионы тяжелых металлов на активных углях – один из важных практически значимых вопросов. Кроме того, как показали наши эксперименты, при адсорбции Fe, Ni, Cu по крайней мере, из низко концентрированных растворов, наблюдается явление циклической адсорбции, природа которого до конца не ясна, но которое имеет важное практическое значение, т.к. ионы металлов способны десорбироваться и вымываться с угольных фильтров в определенный момент времени.

Ниже приведены некоторые данные, характеризующие кинетику адсорбции ионов Fe (III) Cu(II) (таблица).

**Значения сорбционной емкости углеродных сорбентов по отношению к металлам**

Сорбент	Металл	Значения СЕ (мг/г) АУ и АУВ по отношению к металлам ( $C_{исх}=250$ мг/г, $t=25$ °С, $pH=5,5$ )						
		5	10	20	30	60	120	300
Время сорбции, мин		5	10	20	30	60	120	300
АУ	Fe	35,0	53,2	82,6	88,4	85,2	99,4	100,8
	Cu	24,0	27,2	36,8	28,8	46,4	59,2	65,6
АУВ	Fe	118,4	119,0	120,0	119,5	123,8	124,3	124,3
	Cu	51,2	57,6	65,2	60,8	73,6	75,2	79,2

# ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**Е. В. Купряхина, Я. О. Перминов**

Современные технологии, связанные с получением или обработкой материалов при высоких или сверхвысоких температурах (от 1000 до 3000 °С), делают необходимым применение теплоизоляционных материалов. Разработка новых материалов для теплоизоляции позволяет более широко использовать высокотемпературные процессы в промышленности, сократить затраты, снизить потери тепла и обеспечивать энергоэффективность.

Нетканые материалы из углеродных волокон (НМУВ) широко применяются для изоляции установок с высокими температурами. Они сохраняют свои свойства вплоть до 2500-3000°С. На основе НМУВ изготавливают углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), способные выдерживать более жесткие и стрессовые температурные воздействия, чем обычные тканые и нетканые углеродные материалы.

Технология получения УУКМ включает в себя укладку нетканого графитированного углеродный материал производства ОАО «СветлогорскХимволокно» в несколько слоев, пропитку раствором новолачной фенолоформальдегидной смолы марки, сушку, отверждение смолы и карбонизацию, конечная температура термообработки составила 900 °С. Далее УУКМ должны проходить высокотемпературную обработку при температуре 2200°С.

В ходе работы был получен ряд образцов с кажущейся плотностью от 0,3 до 0,15 г/см<sup>3</sup>, с коэффициентом теплопроводности 0,3 Вт/м\*К, открытая пористость разработанных материалов составляла 23 - 45 %. Выявлено влияние пористости и плотности полученных образцов на коэффициент теплопроводности. Показано что увеличение теплопроводности происходит при увеличении плотности и уменьшении пористости образцов.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что разработанные углерод-углеродные композиционные материалы являются перспективными для теплоизоляции в высокотемпературных печах.

## **УГЛЕРОДНЫЕ ПЕНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ГАЗОНАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**И. О. Цыбук, А. А. Лысенко**

Углеродные пены представляют собой газонаполненные углерод-углеродные пористые композиционные материалы. Они обладают высокой термической и химической стабильностью, малым весом и плотностью, низким коэффициентом теплового расширения, способностью противостоять тепловому стрессу, и их стоимость относительно невысокая [1]. Уникальные свойства определяют высокую потенциальную востребованность углеродных пен в различных отраслях промышленности: сопла ракетных двигателей, тепловые системы защиты, системы теплообмена, топливные элементы, электроды батарей, ядерные щиты, стержни для ядерных реакторов, зубные имплантаты, огнеупорные блоки, щиты и покрытия, отопление и охлаждение, абразивы для полировки стекла и металла, для удаления краски, фильтры для агрессивных сред [2].

Впервые углеродные пены были получены в 60-х годах XX века. Процесс получения был основан на пиролизе термореактивных полимерных пен [3]. Новое поколение углеродных пен разработано в 90-х годах и основано на использовании мезофазного пека. Технология получения включала в себя вспенивание пека, термостабилизацию и карбонизацию [4].

Существуют углеродные пены с высоким и низким показателем теплопроводности. Это свойство определяется выбором прекурсора. Углеродные пены на основе мезофазного пека обладают высокой упорядоченностью и плотностью углеродных мостиков. Такие пены отличаются высоким показателем теплопроводности. Эти пены (газонаполненные пористые композиты) могут быть использованы для разработки охлаждающих си-

стем в электронике. Их теплопроводность достигает значения от 2 100 до 23 000 В/м<sup>2</sup>·К. Кроме того, пены на основе мезофазного пека с высокой плотностью углеродных мостиков отличаются повышенной прочностью.

Углеродные пены с низким показателем теплопроводности – 0,05–0,085 В/м<sup>2</sup>·К благодаря высокой термостабильности и пористости могут быть использованы в качестве термоизоляционных элементов с длительным сроком эксплуатации в вакуумных печах для высокотемпературных процессов.

### **Литература**

1. Gallego N. C., Klett J. W. Carbon foams for thermal management // Carbon, 2003. Т. 41. №. 7. Р. 1461-1466.

2. Tsyntsarski B. et al. Carbon foam derived from pitches modified with mineral acids by a low pressure foaming process // Carbon, 2010. Т. 48. №. 12. Р. 3523-3530.

3. Patent US 3121050. Method of Making Cellular Refractory thermal insulating Material. 1964.

4. Patent US 5888469 Method of making a carbon foam material and resultant product. 1999.

## **ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ БЕЗОПАСНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИСАХАРИДОВ В ВИДЕ ВОЛОКОН И ПЛЕНОК**

Институт высокомолекулярных соединений РАН

**А. М. Бочек**

В последние десятилетия проводятся интенсивные исследования по усовершенствованию существующих технологий переработки целлюлозы, хитина и их производных в волокна и пленки, и поиску новых растворяющих систем для природных полисахаридов, на основе которых можно разработать новые экологически безопасные технологии.

В представленном сообщении рассмотрены основные источники целлюлозы и хитина, используемые в промышленных масштабах в России, и сделан сравнительный анализ существующих технологий гидратцеллюлозных волокон: вискозного процесса, ММО-процесса, получения волокон из карбаматов целлюлозы, а также особенности процессов растворения полисахаридов в ионных жидкостях и водных растворах NaOH с добавками мочевины и тиомочевины. Показаны достоинства и недостатки каждого из рассмотренных способов растворения целлюлозы.

В последние годы интенсивно развиваются технологии получения нановолокон на основе природных и синтетических полимеров способом электроформования. С помощью этого способа можно получать волокна в достаточно широком интервале по толщине (диаметру), соизмеримыми с размерами вирусов, бактерий, пыльцы и толщиной волос. У синтетических и природных полимеров, используемых для получения нановолокон, существуют свои достоинства и недостатки: различия в механизмах и скорости биодеструкции, в физико-механических и физико-химических (гидрофильные и гидрофобные) свойствах) и т.п.

Уменьшение толщины искусственных полимерных волокон до наноразмерного уровня приводит к существенному повышению их прочностных характеристик, сорбционных свойств и появлению новых функциональных свойств. Изменяя природу полимера и варьируя толщину волокон, а также морфологию и плотность нетканых материалов на их основе, можно целенаправленно производить нетканые материалы с заданными свойствами.

Рассмотрены области применения нановолокон и уже получены нановолокна на основе полисахаридов и из смесей с синтетическими полимерами.

# СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АРАБИНОГАЛАКТАНОМ

Институт высокомолекулярных соединений РАН

**А. М. Бочек, Н. М. Забивалова, В. К. Лаврентьев, И. В. Гофман,  
М. Ф. Лебедева, Е. Н. Попова, И. В. Серов, Т. И. Добрынская**

Значительное количество арабиногалактана (АГ) в составе древесины лиственницы (до 10-15 мас%) открывает перспективу его использования в промышленных масштабах в областях, в которых широко используются природные полисахариды (целлюлоза и ее производные, хитозан, пектины, крахмалы и т. п.), т. е. в текстильной отрасли и пищевой промышленности, а также в медицине. Известно, что АГ может использоваться в качестве носителя лекарственных веществ [1, 2], а также сам полисахарид обладает биологической активностью – иммуномодулирующими и гастропротекторными свойствами [3, 4].

Получение пленок АГ с удовлетворительными деформационно-прочностными характеристиками затруднено вследствие его относительно небольшой молекулярной массы и разветвленного химического строения. С целью расширения областей применения АГ проводят его химическую модификацию или получают композитные пленки на основе смесей АГ с другими полимерами.

В работе [5] исследованы свойства водных растворов смесей метилцеллюлозы с АГ, получены композитные пленки и изучены их деформационно-прочностные свойства. С помощью методов рентгеновской дифракции, динамического механического анализа, ДСК и ТГА исследована их структурная организация, термостойкость и установлена область составов, в которой полисахариды совместимы в твердом состоянии.

В настоящей работе изучены физико-механические свойства композитных пленок натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с АГ, полученных из водных растворов смесей полисахаридов.

Показано, что при содержании АГ до 20 мас.% пленки обладают удовлетворительными деформационными характеристиками. При большем содержании АГ получают хрупкие пленки.

С помощью методов ДМА и ТГА определены температуры релаксационных переходов в пленках и их термостойкость. Установлено, что КМЦ совместима с АГ в пленках при содержании последнего до 70 %. Показано, что термостойкость КМЦ выше термостойкости АГ. В то же время температура максимальной скорости разложения  $T_{\text{макс}}$  для КМЦ ниже, чем для АГ и составляет 287 и 305 °С, соответственно. Введение до 70 % (масс) АГ в матрицу КМЦ не вызывает заметного смещения  $T_{\text{макс}}$  в сторону более высоких значений.

Методом рентгеновской дифракции изучена структурная организация композитных пленок. Показано, что на дифрактограммах композитных пленок новых рефлексов не наблюдается, т.е. в смесях могут присутствовать смешанные структуры, в которых макромолекулы эфира целлюлозы и АГ находятся в аморфном состоянии.

### Литература

1. *Ehrenfreund-Kleinman T., Golenser J., Domb A.J.* // *Biomaterials* . 2004. V. 25. № 15. P. 3049.

2. *Falk R., Domb A.J., Polachek I.* // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*. 1999. V. 43. № 8. P. 1975.

3. *Mellinger C.G., Cipriani T.R., Noieto G.R., Carbonero E.R., Oliveira M.B.M., Gorin P.A.J., Iacomini M.* // *International Journal of Biological Macromolecules* . 2008. V. 43. № 2. P. 115–120.

4. *Cipriani T.R., Mellinger C.G., Bertolini M.L.C., Baggio C.H., Freitas C.S., Marques M.C.A., Gorin P.A.J., Sasaki G.L., Iacomini M.* // *Food Chemistry*. 2009. V. 115. № 2. P. 687–690.

5. *Бочек А.М., Забивалова Н.М., Гофман И.В., Лебедева М.Ф., Попова Е.Н., Лаврентьев В.К.* // *Высокомолекулярные соединения*. 2015. Сер. А. Т. 57. № 4. (в печати).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00584).*

# КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ ИЗ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ХИТИНА И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН

**А. А. Муравьев<sup>1</sup>, А. М. Бочек<sup>2</sup>, Н. П. Новоселов<sup>1</sup>, Е. Н. Попова<sup>2</sup>,  
В. К. Лаврентьев<sup>2</sup>, Ю. Н. Сазанов<sup>2</sup>, Т. Н. Спирина<sup>2</sup>**

С целью создания композитных волокон и пленочных материалов с регулируемыми физико-механическими свойствами была изучена структурная организация и термостабильность композиционных материалов на основе природных полимеров целлюлозы с хитином в общем растворителе 1-бутил-3-метилимидазолия ацетате (БМИАц) и целлюлозы с полиакрилонитриллом в смешанном растворителе с 1-бутил-3-метилимидазолия хлориде с диметилформамиде (БМИХл-ДМФА).

Из растворов смесей целлюлозы с хитином методом мокрого формования были получены плёнки и изучена их структурная организация. Показано, что целлюлоза находится в полиморфной форме ЦШ. На рентгенодифрактограмме хитиновой плёнки наблюдаются рефлексы при  $2\theta = 9.3^\circ$ ,  $12.6^\circ$ ,  $26.1^\circ$  и  $35.0^\circ$ . Наличие перечисленных рефлексов указывает на более высокую упорядоченность хитина в сравнении с гидратцеллюлозой. Установлено, что в композитных плёнках новых структур не наблюдается. При содержании хитина в количестве до 10 % наблюдается частичная совместимость полимеров. С помощью метода ТГА изучена термостабильность полученных композитных плёночных материалов. Показано, что введение хитина в целлюлозную матрицу приводит к повышению термостабильности композитных материалов.

Из растворов смесей целлюлоза-ПАН в общем растворителе БМИХл-ДМФА методом мокрого формования были сформованы плёнки и изучена их структурная организация. Установлено, что введение ПАН в раствор целлюлозы приводит к замедлению процесса кристаллизации целлюлозы при формировании композитной пленки. Показано, что в области составов с содержанием целлюлозы до 50 % наблюдается частичная совместимость

полимеров. С помощью метода ТГА изучена термостабильность композитных пленок. Показано, что по мере введения ПАН в целлюлозную матрицу происходит снижение интенсивности минимума температуры максимальной термодеструкции целлюлозы. При содержании в композите 50 % ПАН и больше наблюдается сближение температур циклизации и термодеструкции ПАН. Наблюдаемое резкое снижение температуры термодеструкции ПАН указывает на то, что композиты целлюлозы с ПАН ведут себя как единое целое, т.е. полимеры в указанном интервале составов совместимы.

## **КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ХИТИНА С НАНОЧАСТИЦАМИ МОНТМОРИЛЛОНИТА**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН

**И. В. Серов<sup>1</sup>, А. М. Бочек<sup>2</sup>, Н. П. Новоселов<sup>1</sup>,  
Н. М. Забивалова<sup>2</sup>, В. К. Лаврентьев<sup>2</sup>**

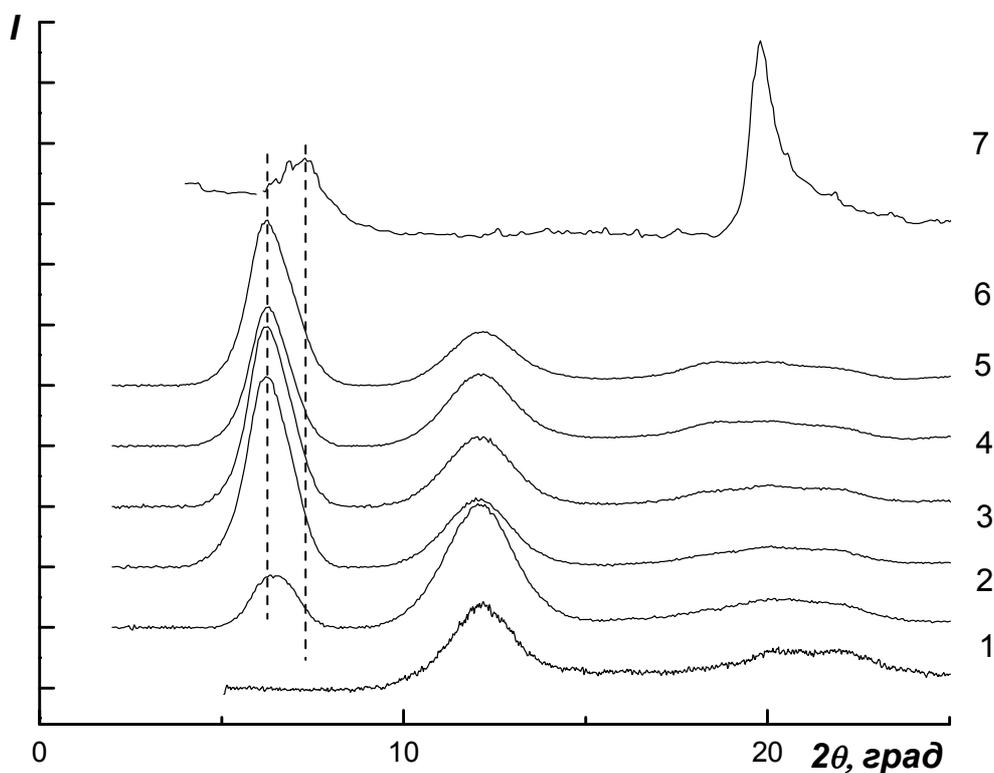
Для улучшения свойств полимерных материалов к ним часто добавляют синтетические или натуральные неорганические добавки – наполнители. Добавление в полимерную матрицу небольшого количества наночастиц позволяет существенно изменить свойства получаемого материала. Обычно в качестве нанодобавок используется монтмориллонит (ММТ), углеродные нанотрубки, фуллерены, наночастицы металлов и др.

Перспективным является получение биоразлагаемых и экологически чистых нанокомпозитов на основе природных полимеров, например целлюлозы и хитина. В последнее время интенсивно исследуются растворы этих полисахаридов в водно-щелочных смесях с добавками мочевины и тиомочевины [1]. Между тем до сих пор недостаточно внимания уделялось получению нанокомпозитов в указанных системах.

С целью получения композитных материалов на основе целлюлозы и хитина с новыми функциональными свойствами было изучено влияние добавок гидрофильных наночастиц ММТ на реологические свойства растворов полимеров в водно-щелочных системах с добавками мочевины и тиомо-

чевины, а также на структуру получаемых композитных пленок. Исследованы реологические свойства 3%-х растворов полимеров с разным содержанием ММТ (до 10 % от массы полимера). На основании температурных зависимостей вязкости растворов в интервале температур 20–40 °С были рассчитаны значения теплоты активации вязкого течения растворов  $E_a$ .

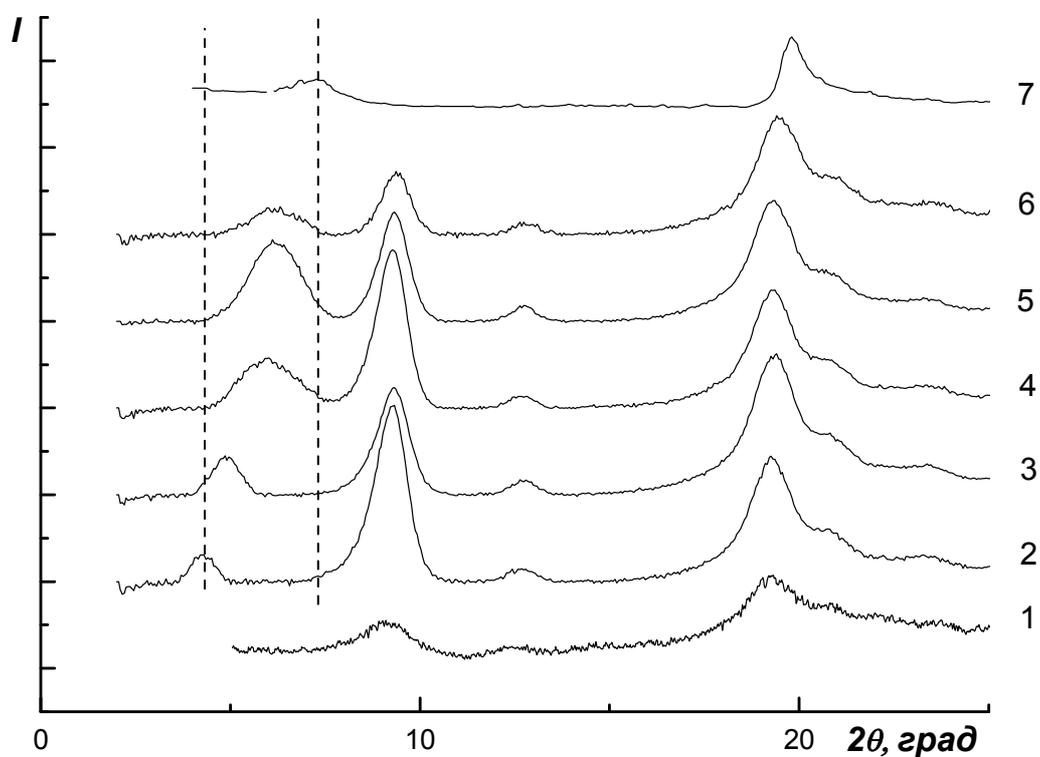
Показано, что при введении наночастиц ММТ в раствор целлюлозы наблюдается незначительное повышение вязкости и теплоты активации вязкого течения ( $E_a$ ) раствора, тогда как в случае раствора хитина происходит заметное повышение вязкости и  $E_a$ , указывающее на структурирование раствора. Из изученных систем получены пленки и с помощью рентгеноструктурного анализа исследована их структурная организация. Установлено, что в гидратцеллюлозных пленках наблюдается слабо интеркалированная, слоистая структура ММТ, близкая к исходной (рис. 1).



**Рисунок 1.** Рентгенодифрактограммы гидратцеллюлозных пленок без ММТ (1) и содержащих 1 (2), 3 (3), 5 (4), 7 (5) и 10 % (6) ММТ, и исходного ММТ (7)

В хитиновых композитных пленках, в зависимости от концентрации ММТ, наблюдается изменение степени интеркалирования наночастиц. Наибольшая степень интеркалирования ММТ наблюдается при 1 % ММТ

от массы полимера. По мере увеличения ММТ в матрице хитина степень интеркалирования снижается и при концентрации ММТ больше 7 % не изменяется (рис. 2).



**Рисунок. 2.** Рентгенодифрактограммы хитиновых пленок без ММТ (1) и содержащих 1 (2), 3 (3), 5 (4), 7 (5) и 10 % (6) ММТ, и исходного ММТ (7)

### Литература

1. Luo X., Zhang L. // Food Research International. 2013. V. 52. № 1. P. 387.

# ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ С ДОБАВКАМИ МОЧЕВИНЫ И ТИОМОЧЕВИНЫ

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН

**И. В. Серов<sup>1</sup>, А. М. Бочек<sup>2</sup>, Н. П. Новоселов<sup>1</sup>, Н. М. Забивалова<sup>2</sup>,  
В. К. Лаврентьев<sup>2</sup>, Е. Н. Власова<sup>2</sup>, Б. З. Волчек<sup>2</sup>**

В настоящее время, наряду с вискозным процессом, для производства гидратцеллюлозных волокон используется технология с применением в качестве растворителя целлюлозы метилморфолин-N-оксида (ММО-процесс) [1, 2]. В последнее десятилетие много публикаций посвящено изучению свойств растворов в ионных жидкостях, в которых растворяются природные и синтетические полимеры, что открывает перспективу получения композитных пленок и волокон с новыми функциональными свойствами [3, 4]. Возможность использования ионных жидкостей в промышленных масштабах ограничивается их стоимостью.

Процесс растворения целлюлозы в водном растворе NaOH, в отличие от вискозного процесса, протекает при охлаждении (вплоть до замораживания). На растворимость целлюлозы оказывает влияние ее молекулярная масса, степень кристалличности и полиморфная форма, а также присутствие примесей. Полученные растворы целлюлозы в водном растворе NaOH с концентрацией полимера до 5 мас% пригодны для формования из них гидратцеллюлозных пленок, но такая концентрация раствора является низкой для получения из них волокон. С целью улучшения растворяющей способности водных растворов NaOH по отношению к целлюлозе были предложены трехкомпонентные системы (вода/NaOH/добавка), в которых в качестве добавки используются мочевины, тиомочевина и полиэтиленгликоль [5].

С целью оптимизации процесса растворения целлюлозы в водных растворах NaOH с добавками мочевины и тиомочевины изучены шесть разных способов растворения природного полимера в указанных системах, отличающихся между собой по составу растворяющих систем, температурным условиям и времени растворения.

Установлено, что в исследованных системах полностью растворяется целлюлоза со средней СП до 500–600. При выдерживании растворов при 20 °С в течение 2 сут. в них происходит образование физических термообратимых гелей. Из растворов способом мокрого формования получены гидратцеллюлозные пленки. С помощью методов Фурье ИК-спектроскопии и рентгеновского рассеяния изучена структурная организация регенерированных пленок и показано, что образуется полиморфная форма Ц II.

### Литература

1. *Golova L.K., Makarov I.S., Matukhina E.V., Kulichikhin V.G.* // Polymer Science, Ser. A. V. 52. № 11. P. 1209.
2. *Perepelkin K. E.* // Fibre Chemistry. 2007. V.39. № 2. P. 163.
3. *Swatloski R.P., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D.* // Journal of American Chemical Society. 2002. V. 124. № 18. P. 4974.
4. *Bochek A.M., Murav'ev A.A., Novoselov N.P., Zaborski M., Zabivalova N.M., Petrova V.A., Vlasova E.N., Volchek B.Z., Lavrent'ev. V.K.* // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. V. 85. № 11. P. 1718.
5. *Luo X., Zhang L.* // Food Research International. 2013. V. 52. № 1. P. 387.

## РАСТВОРЫ ХИТИНА В ВОДНО-ЩЕЛОЧНЫХ СМЕСЯХ С ДОБАВКАМИ МОЧЕВИНЫ И ТИОМОЧЕВИНЫ И СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПЛЕНОК

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН

**И. В. Серов<sup>1</sup>, А. М. Бочек<sup>2</sup>, Н. П. Новоселов<sup>1</sup>, Н. М. Забивалова<sup>2</sup>,  
В. К. Лаврентьев<sup>2</sup>, Е. Н. Власова<sup>2</sup>, Б. З. Волчек<sup>2</sup>**

В последнее время хитин привлекает все больше внимания в связи с тем, что он возобновляется в природе, является экологически чистым, биологически активным, биосовместимым и биodeградируемым полимером. Его широкое применение затруднено вследствие ограниченного числа рас-

творителей, с помощью которых можно перерабатывать этот полисахарид в виде пленок, волокон, губок и т.п.

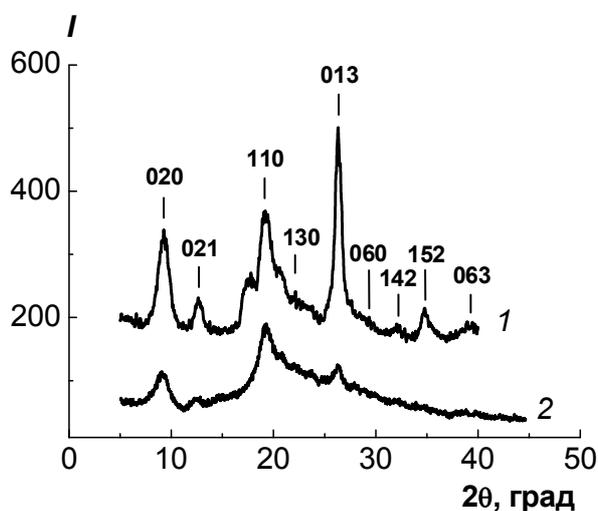
Хитин растворяется в ограниченном числе растворителей: в концентрированных растворах минеральных и органических кислот, неводных комплексных растворителях с добавками хлорида лития (например, ДМАА/LiCl) и некоторых фторированных органических растворителях. В связи с этим хитин путем омыления переводят в хитозан, который, в свою очередь, растворим в подкисленных водных средах. Но сам процесс превращения хитина в хитозан связан с обработкой исходного полимерного сырья концентрированными растворами кислот и щелочей, что также вызывает проблемы утилизации сточных вод и загрязнения окружающей среды.

Научный и практический интерес представляет получение растворов хитина в водно-щелочных системах с добавками мочевины и тиомочевины. Такие растворяющие системы являются относительно дешевыми и экологически чистыми [1] в сравнении с концентрированными растворами кислот. Уже были сделаны некоторые шаги в исследовании подобных растворяющих смесей для хитина [2–4]. Но описанные в научной литературе разные температурные условия растворения, продолжительность процесса растворения и различия в соотношении компонентов растворителя указывают на необходимость дополнительных исследований по поиску оптимальных условий приготовления растворов хитина.

С целью изучения влияния состава растворителя на растворимость полисахарида была исследована растворимость хитина из панцирей североморской креветки в водных растворах NaOH с добавками мочевины и тиомочевины. Показано, что хитин полностью растворяется в водной системе состава: 10 % NaOH, 5 % мочевины, 5 % тиомочевины. При выдерживании растворов при комнатной температуре происходит образование физического термообратимого геля. Методами ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции изучена структурная организация полученных из растворов хитиновых пленок (рис. 1-2).



**Рисунок 1.** Фотография хитиновой пленки



**Рисунок 2.** Рентгенодиффрактограммы исходного хитина (1) и хитиновой пленки, сформованной из водно-щелочного раствора NaOH/мочевина/тиомочевина 10/5/5) (2): I - интенсивность, в относительных единицах (отн. ед.),  $2\theta$  – угол Брэгга (град)

Установлено, что структурная организация хитина в регенерированных пленках менее упорядоченная в сравнении со структурой исходного хитина. Заметного омыления хитина в процессе его растворения не происходит.

### Литература

1. Xiaogang L., Zhang L. // Food Research International. 2013. V. 52. № 1. P. 387.

2. *Hu X., Du Y., Tang Y., Wang Q., Feng T., Yang J., Kennedy J.F.* // Carbohydrate Polymers. 2007. V. 70. № 4. P. 451.

3. *Chang C., Chen S., Zhang L.* // J. Mater. Chem. 2011. V.21. № 11. P. 3865.

4. *Ding B., Cai J., Huang J., Zhang L., Chen Y., Shi X., Du Y., Kuga S.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 12. P. 5801.

## **СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ МЕТИЛГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АРАБИНОГАЛАКТАНОМ И ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК**

Институт высокомолекулярных соединений РАН

**И. Л. Шевчук, А. М. Бочек, Н. М. Забивалова, И. В. Гофман**

Арабиногалактан (АГ), выделяемый в процессе варки древесины лиственницы, обладает биологической активностью и может использоваться в качестве носителя лекарственных веществ. АГ имеет разветвленное химическое строение и его молекулярная масса не превышает 40 кДа [1], вследствие чего получение пленок и волокон на его основе весьма затруднено.

Представляет научный и практический интерес получение композиционных материалов, в которых несущей матрицей являются водорастворимые эфиры целлюлозы включенным в их состав АГ. Наиболее доступным способом структурной модификации полимеров является их смешение с другими полимерами в общем растворителе или в расплаве.

Цель настоящей работы – сравнительное изучение реологических свойств водных растворов смесей метилгидроксиэтилцеллюлозы (МГЭЦ) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с АГ и физико-механических свойств полученных композитных пленок.

Для выявления взаимного влияния макромолекул эфиров целлюлозы и АГ в разбавленных растворах изучено изменение приведенной вязкости

$\eta_{\text{прив}}$  смесей КМЦ-АГ и МГЭЦ-АГ. Показано, что в разбавленных растворах в обоих случаях во всем изученном интервале составов наблюдается только отрицательное отклонение значений  $\eta_{\text{прив}}$  от расчетных величин. Полагаем, что отрицательное отклонение вязкости разбавленных растворов смесей КМЦ-АГ и МГЭЦ-АГ от расчетных величин указывает на взаимодействие между разноименными макромолекулами через водородные связи, приводящее к образованию более компактных смешанных макромолекулярных клубков.

Кривые течения концентрированных растворов КМЦ (2.0%-х (масс.)) и МГЭЦ (1.5%-х (масс.)) представляют собой неполные кривые течения неньютоновских жидкостей, тогда как растворы АГ ведут себя подобно ньютоновским жидкостям вследствие низкой молекулярной массы полисахарида (АГ). При переходе от разбавленных к концентрированным растворам наблюдается обратная картина: вязкость растворов смесей полисахаридов больше аддитивных расчетных значений. Положительное отклонение вязкости концентрированных растворов смесей полимеров указывает на перестройку структуры растворов в сторону ее упрочнения. Полагаем, что такая перестройка также обусловлена образованием новой смешанной структуры растворов.

Из изученных растворов методом сухого формования получены пленки и определены их деформационно-прочностные характеристики. Показано, что на основе смесей карбоксиметилцеллюлозы с содержанием до 20 % масс. арабиногалактана и смесей метигидроксиэтилцеллюлозы с содержанием до 10 % масс. арабиногалактана, получены композитные пленки с удовлетворительными прочностными характеристиками.

### **Литература**

1. Бочек А.М., Забивалова Н.М., Гофман И.В., Абалов И.В. Свойства водных растворов смесей метилцеллюлозы с арабиногалактаном и полученных композитных пленок. // Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. 2014. № 2. С. 23-27.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00584).*

**СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ  
ГИДРОКСИПРОПИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С СОПОЛИМЕРОМ  
N-МЕТИЛ-N-ВИНИЛАЦЕТАМИДА И N-МЕТИЛ-N-ВИНИЛАМИНА  
ГИДРОХЛОРИДА**

Институт высокомолекулярных соединений РАН

**И. Л. Шевчук, И. И. Гаврилова, И. В. Гофман, М. Ф. Лебедева,  
А. М. Бочек, Е. Ф. Панарин**

В биотехнологии и медицине активно применяются синтетические поли-N-виниламиды [1, 2]. Среди них хорошо изучены поли-N-винилпирролидон и поли-N-винилкапролактан. Не меньший интерес представляют другие водорастворимые поли-N-виниламиды, такие как поли-N-винилформамид (ПВФА) и поли-N-метил-N-винилацетамид (ПМВАА). Биосовместимый нетоксичный ПМВАА представляет интерес как полимер – носитель лекарственных соединений. Не меньший интерес представляют полиэлектролиты на основе полиамидов, которые могут проявлять различные виды собственной биологической активности: иммуностимулирующую, мембранную, антимикробную и т. д. [3]. К таким полиэлектролитам относится и сополимер N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида (МВАА-ГВМА). Однако трудность получения на основе поли-N-виниламидов пленок с удовлетворительными физико-механическими свойствами ограничивает возможность их широкого применения. Представляет научный и практический интерес получение композиционных материалов, в которых несущей матрицей являются водорастворимые эфиры целлюлозы. Композиционные пленки на основе метилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и гидроксиэтилцеллюлозы с ПВФА и ПМВАА уже были получены и установлены области составов, в которых эфиры целлюлозы совместимы с синтетическими полиамидами [4–6].

Цель настоящей работы – исследование реологических свойств водных растворов смесей гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) с сополимером метилвинилацетамида и гидрохлорида метилвиниламина (МВАА-ГМВА) и свойств полученных композиционных пленок.

Изучены реологические свойства разбавленных (0.2%-х масс.) и умеренно концентрированных (3.0%-х масс.) водных растворов смесей гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) с сополимером метилвинилацетамида и гидрохлорида метилвиниламина (МВАА-ГМВА). Показано, что в разбавленных растворах наблюдается положительное отклонение вязкости от аддитивных величин, указывающее на взаимодействие разноименных макромолекул. В концентрированных растворах при комнатной температуре (20 °С) наблюдается небольшое положительное отклонение вязкости от аддитивных значений. Изучены оптические свойства концентрированных растворов смесей ГПЦ с МВАА-ГМВА. Показано, что оптическая плотность смесей растворов полимеров ниже аддитивных величин, что указывает на совместимость полимеров. Добавка МВАА-ГМВА в раствор ГПЦ (и наоборот, добавка ГПЦ к раствору МВАА-ГМВА) приводит к улучшению растворимости полимера, преобладающего в растворе. Из изученных растворов методом сухого формования получены композиционные пленки и исследованы их физико-механические свойства. Показано, что по мере роста содержания сополимера в пленках наблюдается последовательное снижение деформации до разрушения и, соответственно, прочности материала. В пленках с содержанием МВАА-ГМВА до 20 % удлинение при разрыве фактически не изменяется ( $\epsilon_r$  43–45 %), прочность на разрыв составляет  $\sigma_r$  22–25 МПа и происходит постепенное возрастание модуля упругости  $E$  от 600 до 800 МПа. При большем содержании МВАА-ГМВА пленки становятся хрупкими: при содержании в композите 50 % сополимера значение  $\epsilon_r$  снижается до 5–7 %. Методом ДМА определены температурные переходы в композитных пленках. Установлено, что наблюдается частичная совместимость полимеров: при содержании в композитных пленках до 50 % (масс.) сополимера МВАА-ГМВА наблюдается только одна температура стеклования.

### Литература

1. *Кириш Ю.Э.* Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука, 1998.
2. *Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Ebel С., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф.* // Высокомолекулярные соединения. 2004. Сер. А. Т. 46. № 10. С. 1732- 1737.

3. Панарин Е.Ф. // Известия АН. Сер. Химическая. 2015. № 1. С. 15-23.
4. Бочек А.М., Nishiyama Sh., Забивалова Н.М., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф., Полторацкий Г.М., Юдин В.Е., Гофман И.В., Смирнова В.Е., Абалов И.В., Лаврентьев В.К., Власова Е.Н., Волчек Б.З. // Высокомолекулярные соединения. 2011. Сер. А. Т. 53. № 5. С. 716-725.
5. Бочек А.М., Шевчук И.Л., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф., Юдин В.Е., Гофман И.В., Абалов И.В., Лебедева М.Ф., Калюжная Л.М., Лаврентьев В.К. // Высокомолекулярные соединения. 2012. Сер. А. Т. 54. № 9. С. 1409-1416.
6. Бочек А.М., Шевчук И.Л., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф., Гофман И.В., Лаврентьев В.К. // Журнал прикл. химии. 2010. Т. 83. № 9. С. 1524-1529.

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2-АЛКИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ С КАЛИКС[8]АРЕНОВЫМ ЯДРОМ**

Институт высокомолекулярных соединений РАН

**М. П. Курлыкин, А. Э. Бурсиан, А. В. Теньковцев, К. В. Дерябин**

Звездообразные полимеры на основе каликс(резорцин)аренов в литературе описаны достаточно подробно [1–4]. Также достаточно подробно исследованы термочувствительные системы на основе поли-N-изопропилакриламида [5] и, в меньшей степени, поли-(2-алкилоксазолинов) [6]. Последний тип полимеров представляется весьма перспективным для биомедицинских приложений, поскольку поли-(N-ацилэтиленимины) являются нетоксичными биосовместимыми полимерами, в то время как наличие нижней критической температуры растворимости в воде позволяет контролировать процессы ассоциации таких полимеров с низкомолекулярными соединениями. Следует отметить, что изменение строения алкильной группы в поли-2-алкил-2-оксазолинах позволяет широко варьировать свойства полимера как в растворе (регулирование

нижней критической температуры растворимости [7]), так и в твердом теле (формирование наносфер [8] и нановолокон [9]). Гомополимеры и сополимеры поли-2-алкилоксазолинов, в виде их комплексов с низкомолекулярными соединениями и ионами металлов, предложены в качестве систем доставки лекарственных веществ [10], ДНК [11], а также материала для создания биосовместимых композиционных структур [12]. Исследовано влияние архитектуры полимерной цепи (блок-, графт- звездообразные полимеры), а также концевых групп и соотношения гидрофобно-гидрофильного баланса на температурную зависимость растворимости полимера [13–15]. При этом показана перспективность использования именно звездообразных полимеров в качестве матриц для доставки лекарств [16]. С другой стороны, работы, посвященные термочувствительным звездообразным полимерам с каликс[8]ареновым центральным фрагментом и поли(2-алкилоксазолиновыми) лучами, в литературе отсутствуют, хотя можно полагать, что наличие способного к комплексообразованию циклофанового фрагмента может позволить создать новый тип «умных» макроциклических рецепторов, способных к многоточечному связыванию с органическими и неорганическими субстратами.

В настоящее время одним из наиболее актуальных направлений в создании наноструктурированных полимерных материалов является дизайн и синтез сложных ассоциирующих полимерных систем, способных обратимо изменять свой гидрофильно-гидрофобный баланс при изменении внешних условий, (изменение температуры, pH, облучение на определенной длине волны) и, как следствие, комплексообразующие свойства, что приводит к контролируемому распаду (образованию) комплекса. Использование звездообразных полимеров с циклофановым типом ядра и лучами, обратимо изменяющими свою конформацию и гидрофильно-гидрофобный баланс соединения-хозяина при изменении температуры, может позволить, по мнению авторов проекта, эффективно влиять на устойчивость комплексов. Это, в свою очередь, даст инструмент для управления процессами связывания и распада системы гость-хозяин, что является критично важным фактором при создании «умных» наноконтейнеров для систем доставки физиологически активных соединений.

Авторами проекта предложен оригинальный подход к синтезу звездообразных полимеров на основе каликс[8]аренов с использованием метода

неравновесной поликонденсации, позволяющий в широких пределах варьировать структуру лучей и получать макромолекулы с узким молекулярно-массовым распределением [17]. Для введения в состав макромолекулы термочувствительных лучей поли-2-алкилоксазолинового типа предполагается использовать разработанные в последнее время методы живой катионной полимеризации, позволяющие получить звездообразные полимеры с узким молекулярно-массовым распределением лучей полимера [18].

### Литература

1. *Sheng Y., Nung C.H., Tsao H.K.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 21643.
2. *Podoprygorina G., Zhang J., Brusko V., Bolte M., Janshoff A., Boehmer V.* // Org. Lett. 2003. V. 5. P. 5071.
3. *Yang Y., Swager T.M.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 2013.
4. *Liu Y., Li L., Fan Z., Zhang H.Y., Wu X., Guan X.D.* // Nano Lett. 2002. V. 2. P. 257.
5. *Nosaka Sh., Urayama K., Takigawa T.* // Polymer J. 2006. V. 38. P. 970.
6. *Aseyev V., Tenhu H., Winnik F. M.* // Adv Polym Sci. 2011. P. 1.
7. *Hoogenboom R., Thijs H.M.L., Jochems M., van Lankvelt B.M., Fijten M.* // U.S. Schubert Chem. Commun. 2008. P. 5758.
8. *Schlaad H., Diehl C., Gress A., Meyer M., Demirel A.L., Nur Y., Bertin A.* // Macromol. Rapid Commun. 2010. V. 31. P. 511.
9. *Demirel A. L., Meyer M., Schlaad H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 8622.
10. *Patent US № 7,943,141 / Harris J. ., Bentley M.D. et al.* B2. 17.05.2011.
11. *Hsiue G.H., Chiang H.Z., Wang C.H., Juang T.M.* // Bioconj. Chem. 2006. V. 17. P. 781.
12. *Sauer M., Haefele T., Graff A., Nardin C., Meier W.* // Chem. Commun. 2001. V. 23. P. 2452.
13. *Luxenhofer R., Bezen M., Jordan R.* // Macromol. Rapid Commun. 2008. V. 29. P. 1509.
14. *Rueda J., Zschoche S., Komber H., Schmaljohann D., Voit B.* // Macromol. 2005. V. 38. P. 7330.

15. Zhang N., Huber S., Schulz A., Luxenhofer R., Jordan R. // *Macromol.* 2009. V. 42. P. 2215.
16. Schlaad H., Diehl C., Gress A., Meyer M., Demirel A. L., Nur Yu., Bertin A. // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. V. 31. P. 511.
17. Tenkovtsev A.V., Dudkina M.M., Aseyev V., Tenhu H., Scherbinskaya L.I. // *Polymer.* 2010. V. 51. P. 3108.
18. Paulus R. M., Becer C. R., Hoogenboom R., Schubert U.S. // *Macromol. Chem. Phys.* 2008. V. 209. P. 794.

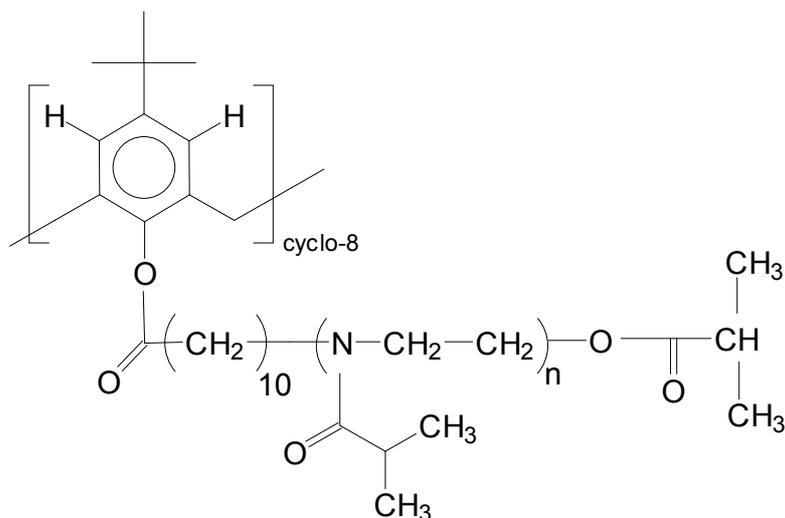
**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УСТАНОВЛЕНИЯ  
РАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ В РАСТВОРАХ  
ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ПОЛИОКСАЗОЛИНА  
ПОСЛЕ ДИСКРЕТНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ**

Институт высокомолекулярных соединений РАН

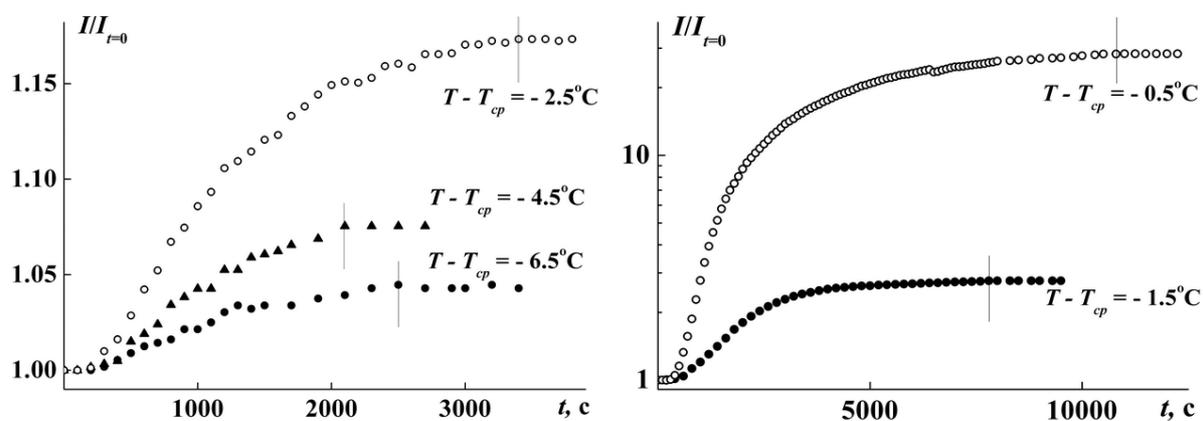
**А. П. Филиппов, А. И. Амирова, А. В. Теньковцев**

Характерная особенность термочувствительных полимеров – глобальное изменение свойств при вариации температуры. Эти изменения происходят не мгновенно, а занимают иногда достаточно продолжительный промежуток времени. В частности, в работах [1–3] показано, что равновесные значения характеристик растворов звездообразных поли(2-изопропил-2-оксазолинов) (ПИПОЗ) после изменения температуры достигаются за время  $t_{eq}$ , которое в некоторых случаях превышает десять часов.

Цель настоящей работы – проследить зависимость времени установления  $t_{eq}$  равновесного состояния раствора термочувствительного полимера от температуры  $T$  и концентрации  $c$ . Для этого методом статического светорассеяния изучен восьмилучевой поли(2-изопропил-2-оксазолин) на основе окта-трет-бутилкаликс[8]арена (ПИПОЗ<sub>8</sub>,  $M = 20000$  г/моль [1]) в водных растворах в бидистиллированной воде в интервале концентраций  $c$  от 0.002 до 0.021 г/см<sup>3</sup> в интервале  $T$  от 20 до 50°C.



Получены значения температуры помутнения  $T_{cp}$  растворов фиксированной концентрации, а также зависимости относительной интенсивности  $I/I_{t=0}$  рассеянного света от времени  $t$  после изменения температуры ( $I_{t=0}$  – интенсивность рассеянного света при  $t = 0$ ). За нулевое значение времени принимали момент достижения заданной температуры. Как видно на **рис.**, при всех температурах и концентрациях зависимости  $I/I_{t=0}$  от  $t$  имели S-образную форму.



**Зависимости  $I/I_{t=0}$  от  $t$  раствора ПИПОЗ<sub>8</sub> ( $c = 0.0208$  г/см<sup>3</sup>). Вертикальными линиями отмечены времена  $t_{eq}$  установления равновесного состояния системы**

При всех исследованных концентрациях в низкотемпературной области величина времени  $t_{eq}$  установления равновесных значений характеристик растворов ПИПОЗ<sub>8</sub> не зависит от  $T$ . С повышением температуры вре-

мя  $t_{eq}$  начинает увеличиваться, достигая предельного значения  $t_{eq}^{max}$  и затем быстро уменьшаясь.

Прослеживается сильная концентрационная зависимость временных характеристик растворов ПИПОЗ8. Во-первых, среднее значение времени  $t_{eq}$  установления равновесных характеристик растворов при низких температурах увеличивается с концентрацией с 900 до 2100 с. Во-вторых, максимальное значение времени установления  $t_{eq}^{max}$  также возрастает с концентрацией в 4 – 20 раз и тем сильнее, чем больше  $c$ . В-третьих, температура, при которой происходят наиболее длительные процессы, с ростом концентрации раствора смещается к температуре помутнения  $T_{cp}$ .

Объяснить зафиксированные закономерности можно, принимая во внимание механизм самоорганизации макромолекул ПИПОЗ<sub>8</sub> в водных растворах, состоящий из трех этапов – гидратации амидных групп с образованием внутримолекулярных водородных связей, самоорганизации на молекулярном уровне и агрегации – существенно различной скорости. Первый из них происходит практически мгновенно и не сказывается на виде зависимости  $I/I_{t=0}$  от  $t$ . Внутримолекулярная самоорганизация происходит гораздо быстрее, чем формирование агрегатов, и это объясняет S-образную форму кривых рисунка 1. Вероятно, после изменения температуры раствора сначала доминируют процессы внутримолекулярной перестройки, и поэтому  $I/I_{t=0}$  практически не изменяется во времени. Затем начинает превалировать агрегатообразование, и, соответственно, наблюдается более или менее быстрый рост  $I/I_{t=0}$ . Его продолжительность зависит от температуры.

### Литература

1. *Filippov A.P., Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V.* // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2013. V. 18. P. 567–577.
2. *Filippov A.P., Amirova A.I., Nikolaeva M.N., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V.* // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2014. V. 19. P. 721–730.
3. *Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P.* // Colloid Polym. Sci. 2015. V. 293. P. 239–248.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231).*

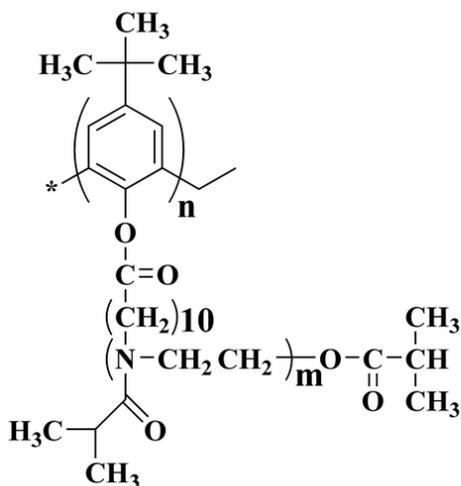
# ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕРМО- И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ СЛОЖНОЙ АРХИТЕКТУРЫ

Институт высокомолекулярных соединений РАН

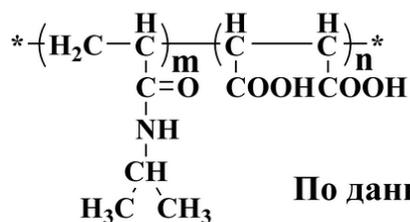
**А. П. Филиппов, Е. Б. Тарабукина, Н. В. Захарова,  
А. И. Амирова, М. А. Симонова**

В докладе обобщаются результаты, полученные при исследовании процессов самоорганизации и агрегации в водных растворах термо- и pH-чувствительных полимеров сложной архитектуры. Изученные образцы термочувствительного звездообразного поли-2-изопропил-2-оксазолина с каликсареновым ядром (*рис. а*) различались длиной лучей (степень полимеризации  $m$  изменялась от 9 до 25) и их числом ( $n = 4$  и 8). Термо- и pH-чувствительный привитой сополимер с полиимидной основной цепью и боковыми цепями поли-N,N'-диметиламиноэтилметакрилата (*рис. б*) характеризовался высокими молекулярной массой ( $M_w = 470000$  г/моль), густотой прививки боковых цепей ( $z = 0.44$ ) и их длиной (степень полимеризации  $m = 152$ ). Для сравнения изучено поведение в водных растворах линейного статистического сополимера N-изопропилакриламида и малеиновой кислоты (молекулярная масса  $M_{SD} = 28000$  г/моль, содержание малеиновой кислоты – 6.1 мол. %).

Основные использованные экспериментальные методы – статическое и динамическое светорассеяние и анализ оптического пропускания. По температурным зависимостям интенсивности рассеянного света  $I$  и оптического пропускания  $I^*$  определены значения температур начала  $T_s$  и окончания  $T_m$  интервала фазового расслоения. Методом динамического рассеяния света измерены гидродинамические радиусы  $R_h$  присутствующих в растворах частиц. Доля частиц разного типа оценивалась по площадям  $S_i$  под соответствующими пиками на зависимости интенсивности светорассеяния от гидродинамических размеров. Получены температурные зависимости  $R_h$  и  $S_i$ . Установлены зависимости температур  $T_s$  и  $T_m$  от концентрации раствора и pH среды.



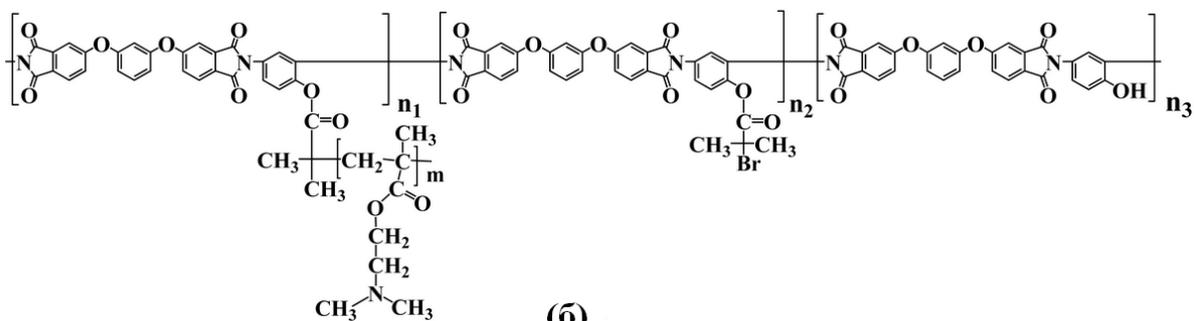
(a)



По данным ЯМР

$$\frac{n}{n+m} = 6.11$$

(b)



(б)

### Структурные формулы исследованных полимеров

Анализ экспериментальных результатов показывает, что в целом поведение термо- и рН-чувствительных полимеров сложной архитектуры в водных растворах соответствует тому, что наблюдается для их линейных аналогов. Данное обстоятельство объясняется тем, что на уровне функциональных групп процессы, ответственные за наблюдаемые явления, одинаковы (дегидратация или протонизация мономеров).

С другой стороны, зафиксированы заметные количественные и даже качественные отличия в поведении термо- и рН-чувствительных полимеров сложной архитектуры. Во-первых, обнаружено изменение набора объектов, присутствующих в растворах. В частности, зафиксировано образование унимолекулярных мицелл, в которых ядром служит гидрофобный блок (центр ветвления звездообразных полиоксазолинов или свернутая ос-

новная цепь привитых сополимеров), а оболочкой – гидрофильные лучи или боковые цепи.

Во-вторых, процессы установления равновесного состояния системы после изменения температуры происходят очень медленно. Это связано с повышенной внутримолекулярной плотностью полимеров сложной архитектуры. Плотная гидрофильная оболочка затрудняет контакты гидрофобных компонентов макромолекул и, соответственно, замедляет процессы агрегации.

В-третьих, наличие больших гидрофобных компонентов в макромолекулах приводит к снижению температур фазового расслоения в растворах термо- и рН-чувствительных полимеров сложной архитектуры по сравнению с линейными аналогами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231).*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО ФОРМОВАНИЯ РЕАКТОРНЫХ ПОРОШКОВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

<sup>1</sup>Тверской государственной университет

<sup>2</sup>НИИ синтетического волокна

**И. Н. Межеумов<sup>1</sup>, А. А. Погудкина<sup>1</sup>, С. Д. Хижняк<sup>1</sup>, А. И. Иванова<sup>1</sup>,  
Г. И. Маркин<sup>1</sup>, В. П. Галицын<sup>2</sup>, П. М. Пахомов<sup>1</sup>**

В конце 70-х годов для получения высокопрочных высокомолекулярных волокон из СВМПЭ П.Смитом и П.Лемстрой был разработан метод так называемой гель-технологии, позволивший получить волокна из реакторного порошка (РП) сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с рекордными значениями прочности на разрыв (до 3,2 ГПа) и начального модуля (около 160 ГПа), превышающими на порядок механические характеристики волокон, производимых из обычного ПЭ. Однако очевидным недостатком данного метода является использование энергоемких и эколо-

гически небезопасных процессов получения полимерных материалов, что существенно удорожает их стоимость.

Целью настоящей работы является разработка альтернативного - непрерывного способа получения высокомодульных высокопрочных нитей из реакторного порошка СВМПЭ по безрастворному методу. В настоящее время основными проблемами рассматриваемого способа, требующими своего научного исследования, остаются: поиск РП СВМПЭ, обладающих морфологией, необходимой для последующего формования из них высокоориентированных материалов, а также выявление оптимальных условий для успешного и непрерывного проведения всех основных стадий твердофазного формования РП СВМПЭ (компактизация, монолитизация и последующая ориентационная вытяжка).

При формовании пленочной нити из РП СВМПЭ прямым путем решающее значение имеют две основные стадии – компактизация и монолитизация РП. Первая – компактизация РП СВМПЭ, т.е. воздействие внешнего давления на РП СВМПЭ при комнатной температуре с получением таблетки. Компактизация позволяет обеспечить лучший контакт между частицами порошка и удалить между ними воздух. Вторая – монолитизация, при которой таблетка СВМПЭ подвергается пластической деформации в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях при температуре близкой к температуре плавления СВМПЭ.

Создана специальная ячейка, позволяющая проводить компактизацию и монолитизацию реакторных порошков СВМПЭ в широком интервале давлений и температур. Определены оптимальные условия компактизации и монолитизации РП СВМПЭ. Методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии было исследовано влияние приложенного давления на процесс компактизации реакторного порошка СВМПЭ, а также температуры – на процесс монолитизации. Установлено, что при комнатной температуре и давлении 137 МПа образуются устойчивые таблетки из реакторного порошка и в течение 15 мин завершается процесс их компактизации. Для осуществления процесса монолитизации оптимальным интервалом температур является 135–140 °С.

Методом поляризационной ИК-спектроскопии исследован процесс ориентационного вытягивания нитей, полученных из пленок реакторных порошков СВМПЭ прошедших стадии компактизации и монолитизации.

Установлено, что при начальных кратностях ориентационного вытягивания ( $\lambda \sim 1 \div 8$ ) происходит переход свернутых конформеров в выпрямленные, при этом степень ориентации у транс-конформеров повышается в большей мере, чем у свернутых GTG-конформеров, причем основное увеличение степени их ориентации происходит уже на начальных этапах ориентационного вытягивания (до  $\lambda \sim 4$ ).

## **НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ**

<sup>1</sup> Институт экологических проблем Севера УрО РАН

<sup>2</sup> Северный Арктический федеральный университет им. М.В. Ломоносова

**О. С. Бровко<sup>1,2</sup>, И. А. Паламарчук<sup>1</sup>, Т. А. Бойцова<sup>1</sup>, К. Г. Боголицын<sup>1,2</sup>,  
Я. В. Казаков<sup>2</sup>, Д. Г. Чухчин<sup>2</sup>, Н. А. Вальчук<sup>1</sup>**

Создание композиционных мембран, на основе интерполиэлектродитных комплексов (ИПЭК), содержащих наполнители наноразмерного уровня дисперсности и имеющих ярко выраженное фибриллярное строение, является новым перспективным направлением в развитии материаловедения. Перспективными материалами для получения таких мембран являются природные полимеры. Особый интерес в этом плане, благодаря уникальным свойствам, таким как биосовместимость, физиологическая активность при отсутствии токсичности, доступность и возобновляемость сырьевых источников, биодеструкция, представляют хитозан, целлюлоза, крахмал, альгинат и каррагинан, а в последнее время – различные производные лигнина, в частности сульфированные лигнины (лигносульфонаты). Такой уникальный комплекс свойств открывает возможность использования композиционных мембран на основе биополимеров не только в промышленности, но и в медицине, фармацевтике, биохимии.

Важной характеристикой мембран на основе ИПЭК является их устойчивость, т.е. сохранение целостности в водных средах. Знание условий, при которых биополимерные мембраны способны существовать как

тело и не теряют своей целостности, важно для выбора условий, при которых возможно проводить их исследования и испытания, а также использовать на практике. Кроме того, важным фактором является инертность полимера к компонентам разделяемой системы.

Целью настоящей работы является сравнительное изучение условий формирования и механических свойств композиционных мембран на основе биополиэлектролитных комплексов с различной морфологической структурой.

Для получения ИПЭК использовали катионоактивный полиэлектролит хитозан с молекулярной массой (ММ) 30, 87, 150, 330, 500, 1000 кДа и степенью деацетилирования 87 %, и анионоактивные – альгинат натрия с ММ 70 кДа и фракции лигносульфоната натрия с ММ 24, 45, 63, 90 кДа. В качестве сшивающего агента использовали хвойную сульфатную небеленую целлюлозу (степень делигнификации 66,2 ед. Каппа, средняя длина волокна 2,34 мм). Мембраны представляют собой полимерный материал, армированный каркасом из нитей (волокон) целлюлозы, причем целлюлозный каркас оказывает влияние в основном на деформационно – прочностные свойства мембраны, а количество введенной в полимерный композит целлюлозы определяется химической природой ИПЭК. Кроме того, присутствие в небеленой целлюлозе остаточного лигнина, придает дополнительные пластифицирующие свойства композиции и способствует тем самым улучшению ее прочностных свойств.

Изменение химической природы и состава комплексов (соотношение анионоактивного и катионоактивного полиэлектролита при формировании комплекса) приводит к изменению их химической и морфологической структуры, а также к изменению гидрофильно-гидрофобного баланса ИПЭК и влияет на транспортные свойства полученных мембран.

Водонабухающие композиционные полимерные мембраны на основе биополиэлектролитов обладают хорошими диализными, фильтрующими, а также транспортными свойствами и могут найти применение в качестве разделительных и ионообменных мембран.

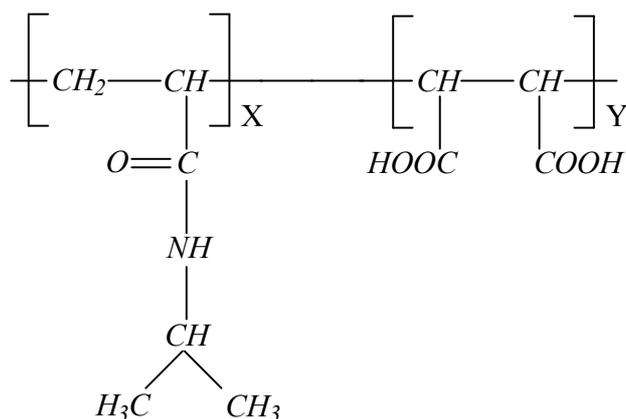
# СВОЙСТВА ЛИНЕЙНОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИ-N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Институт высокомолекулярных соединений РАН

М. А. Симонова, Е. Б. Тарабукина, А. П. Филиппов

«Умные» полимеры привлекают повышенное внимание исследователей ввиду возможности регулирования их свойств. Благодаря нелинейному отклику на изменения окружающей среды они могут быть использованы как сенсоры в оптике, микроэлектронике, мембранных технологиях и т. д. рН- и термо-чувствительные полимеры имеют хорошие перспективы для медицинских приложений [1–3]. Управлять конформацией и агрегацией макромолекул можно, варьируя рН среды, ионную силу растворителя, температуру и др.

Эффективным способом регулирования свойств полимерной цепи является комбинирование в одной макромолекуле термочувствительных и рН-чувствительных мономеров. Целью данной работы является исследование влияния концентрации и рН-среды на свойства статистического линейного сополимера П(ИПАА-МК) N-изопропилакриламида (ИПАА) с малеиновой кислотой (МК):



Синтез сополимера П(ИПАА-МК) описан в работе [4]. Мономеры малеиновой кислоты, которая является слабым полиэлектролитом, вводятся для придания сополимеру рН-чувствительности. Содержание мономеров МК составляет 6.1 мол. %. Молекулярная масса полимера  $M = 28000$

г/моль. Поведение сополимеров П(ИПАА-МК) в водных растворах исследованы методами статического и динамического рассеяния света. Изучены растворы двух концентраций равных 1.5 и 0.4 г/л при фиксированном рН = 3.45. Исследования проводились в температурном интервале от 21 до 60° С. Для каждой концентрации получены температурные зависимости интенсивности рассеянного света, гидродинамических радиусов присутствующих в растворе рассеивающих объектов и доли последних в растворе. С использованием этих зависимостей определены температуры фазового расслоения.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что четырехкратное изменение концентрации не приводит к качественным изменениям поведения П(ИПАА-МК) в водных растворах. При обеих исследованных концентрациях в растворах существуют три типа частиц: унимолекулярные мицеллы, мицеллоподобные структуры и агрегаты. При комнатной температуре их гидродинамические размеры практически не изменяются с концентрацией. С другой стороны, при понижении концентрации относительная доля мицеллоподобных структур и агрегатов по сравнению с содержанием маленьких частиц увеличивается. Обнаружено, что при уменьшении концентрации температуры начала и завершения интервала фазового расслоения увеличиваются. Соответственно увеличивается и ширина этого интервала.

### Литература

1. *Gil E.S., Hudson S. M.* // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P.1173-1222.
2. *Dimitrova I., Trzebicka B., Muller A. H. E., Dworak A., Tsvetanov C.B.* // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P.1275-1343.
3. *Li J., Wang B., Wang Y.* // Int. J. Pharmacol. 2006. V. 2. P.513-519.
4. *Filippov A.P., Tarabukina E.B., Simonova M.A., Kirila T.U., Fundueanu G., Harabagiu V., Constantin M., Popescu I.* // J. Macromol. Sci. 2015. Part B: Phys. in press.

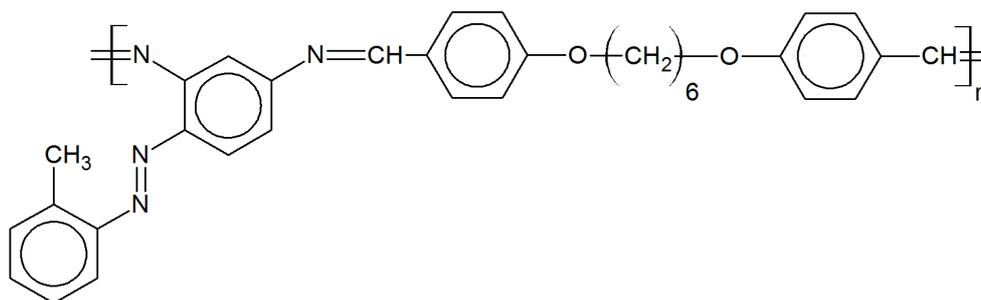
*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231).*

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИАЗОМЕТИНА С БОКОВОЙ ЦЕПЬЮ

Институт высокомолекулярных соединений РАН

Д. С. Ковалев, С. В. Костромин, С. В. Бронников

Методом диэлектрической спектроскопии исследовали электропроводность жидкокристаллического (ЖК) азометинового полимера следующего химического строения:

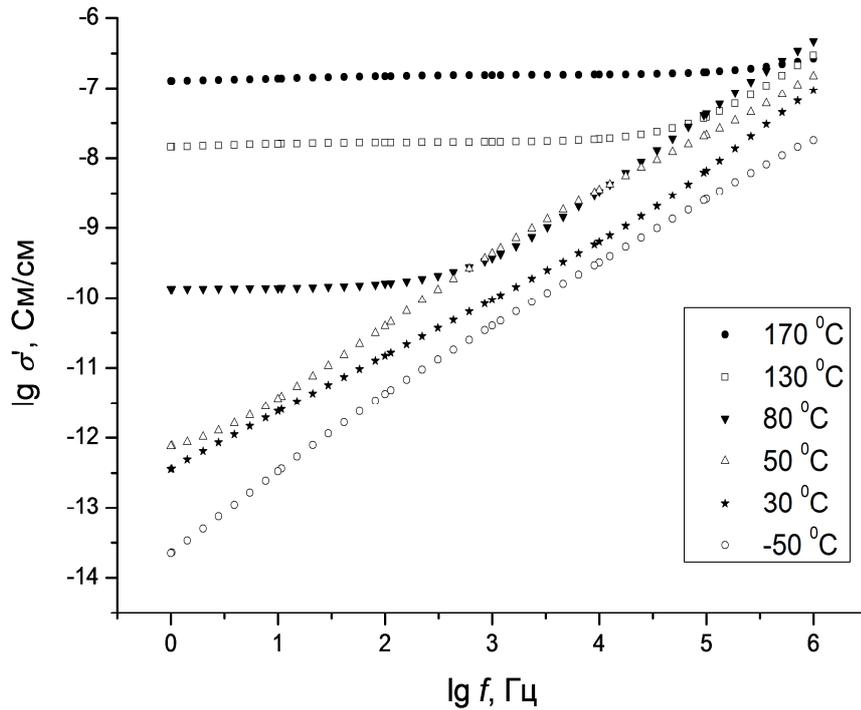


Экспериментально исследуемая электропроводность  $\sigma_T$  имеет две компоненты: постоянную  $\sigma_{DC}$  и переменную  $\sigma_{AC}$ :  $\sigma_T = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}$  [1, 2], причем переменную проводимость определяли как  $\sigma_{AC} = \sigma' = \epsilon_0 \omega \epsilon''$ , где  $\epsilon_0$  – проницаемость воздуха  $\omega$  – круговая частота,  $\epsilon''$  – мнимая составляющая диэлектрической проницаемости.

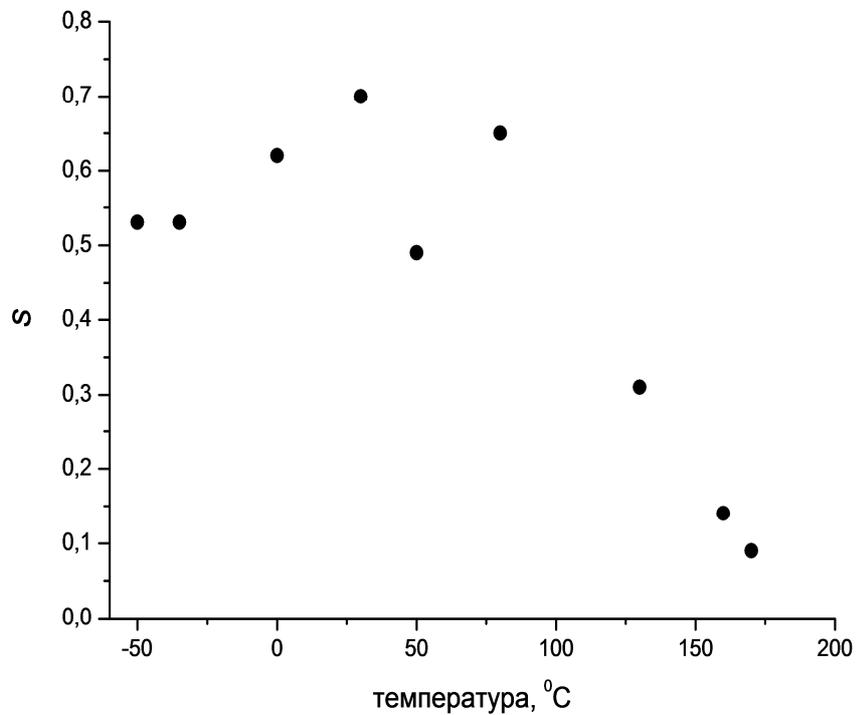
На **рис. 1** приведена зависимость переменной проводимости от частоты при фиксированных температурах в диапазоне от -50 до 170 °С. При низких температурах (до 50 °С) в логарифмических координатах зависимости линейны. Однако при бóльших температурах в области низких частот проводимость не зависит от частоты. В этой области проводимость постоянна: повышение вязкости полимера с ростом температуры обуславливает перенос заряда через среду. Увеличение проводимости с ростом частоты описывается уравнением [3]:  $\sigma_{AC} = A\omega^s$ , где  $A$  и  $s$  – характеристики материала.

Из частотных зависимостей проводимости были определены значения  $s$  при различных температурах. На **рис. 2** приведена зависимость параметра  $s$  от температуры. Видно, что он меняется в пределах от 0.5 до 0.7

в диапазоне температур от -50 до 100 °С, что свидетельствует об электронной проводимости прыжкового типа [3].



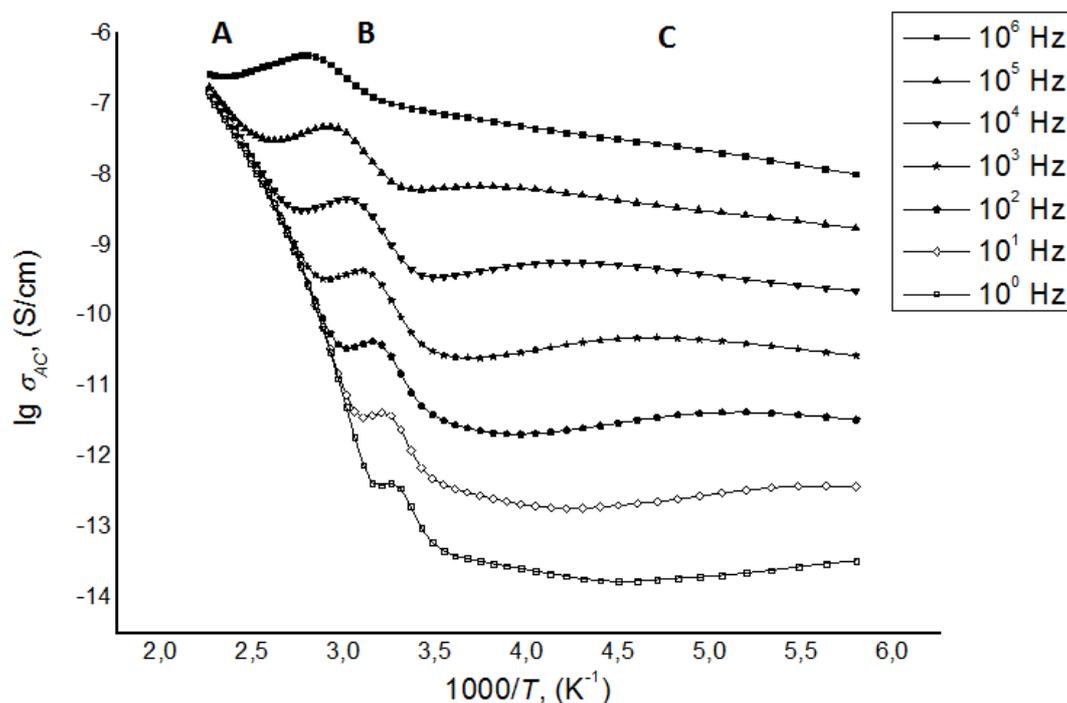
**Рисунок 1.** Частотная зависимость проводимости исследованного полимера при фиксированных температурах



**Рисунок 2.** Температурная зависимость параметра  $s$

На зависимости проводимости от обратной температуры, приведен-

ной на **рис. 3**, можно выделить три участка: А, В, С, причем первый соответствует высокоэластическому состоянию полимера, последний – стеклообразному состоянию, а участок В является переходной областью. Переменная проводимость полимеров, как известно, описывается уравнением Аррениуса  $\sigma_{AC} = \sigma_0 \exp(E_{AC} / kT)$ , в котором  $E_{AC}$  – энергия активации проводимости,  $k$  – постоянная Больцмана.



**Рисунок 3.** Температурная зависимость проводимости исследованного ЖК полимера при фиксированных частотах

Экспериментальные данные, представленные на **рис. 3**, позволили определить значения  $E_{AC}$  в уравнении Аррениуса. В зависимости от частоты они лежат в пределах от 0.45 до 0.59 эВ (область А) и от 0.19 до 0.24 эВ (область С). Полученные значения  $E_{AC}$  являются типичными для ЖК полимеров [4]. Поскольку энергия активации имеет значения меньше 1 эВ, это свидетельствует об электронной проводимости исследованного полимера. Меньшие значения  $E_{AC}$  в области С по сравнению с областью А свидетельствуют, что проводимость полимера легче реализуется в высокоэластическом, чем в стеклообразном состоянии.

### Литература

1. Луцкейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств по-

лимеров. М.: Химия. 1988. 160 с.

2. *Блайт Э.Р., Блур Д.* Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит. 2008. 378 с.

3. *Jonscher A.K.* // Nature. 1977. V. 267. P. 673–679.

4. *Okutan M., San S.E., Basaran E., Yakuphanoglu F.* // Phys. Lett. A. 2005. V. 339. P. 461–465.

## **СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА/АЛЮМОСИЛИКАТ**

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН

**А. Н. Родионова, О. В. Алексева, Н. А. Багровская, А. В. Агафонов**

В настоящее время отмечается постоянно растущий интерес исследователей к проблеме получения экологически безопасных, гибридных полимерных материалов, содержащих в качестве наполнителей частицы слоистых алюмосиликатных систем. Полимеры, модифицированные такими наполнителями, приобретают улучшенные физико-химические свойства и могут найти практическое применение в различных областях промышленности в качестве сенсоров, сорбентов, катализаторов, мембран, а также в биохимии и медицине как матрицы для лекарственных препаратов.

Целью данной работы получение органо-неорганических материалов на основе эфира целлюлозы, допированной алюмосиликатами, исследование физико-химических свойств и биологической активности полученных композитов.

В качестве матрицы для получения композита была выбрана гидроксиэтилцеллюлоза (ГОЭЦ)  $\{C_6H_7O_2(OH)_{3-x}[(OCH_2CH_2)_yOH]_x\}_n$  марки «Klucel», США, с молекулярной массой 250000. Наполнителем служили: природный бентонит (Sigma-Aldrich, США), органобентонит и бентонит/магнетит.

Водные растворы ГОЭЦ и полимерные системы с наполнителем готовили гравиметрически. Концентрацию алюмосиликатов варьировали от

0,5 до 5 мас.%. Пленки получали методом полива полимерных растворов на тефлоновую подложку.

Удельную поверхность наполнителей определяли методом низкотемпературной (77К) адсорбции-десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e. Площадь поверхности вычисляли по уравнению БЭТ. Общий объем пор алюмосиликатов, распределение пор по размерам определяли с применением модели ВЖН. Структуру алюмосиликатов, исходных и композиционных ГОЭЦ пленок исследовали методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре ДРОН-2 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=0,154$  нм,  $2\theta = 2-34$  град). ИК-спектры пропускания бентонита, модифицированной глины и полимерных пленок в виде таблеток с KBr регистрировали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP. Бактерицидную активность исходных и композиционных пленок по отношению к бактериям *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* и грибам рода *Candida albicans* изучали методом посева «газоном» в чашках Петри.

В соответствие с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследуемые образцы алюмосиликатов можно отнести к мезопористым телам с малым вкладом микропор и развитой поверхностью. Методом механического диспергирования проведена иммобилизация частиц бентонита и модифицированной глины в матрицу ГОЭЦ, получены пленочные материалы. Выявлено влияние концентрации неорганического наполнителя на структуру гибридных композитов. Методом ИК-спектроскопии выявлены структурно-химические изменения в композитах ГОЭЦ, допированных алюмосиликатами. Показано, что композиты на основе алюмосиликатов и ГОЭЦ обладают избирательной биологической активностью и могут быть рекомендованы в качестве материалов медицинского назначения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№15-43-03034 p\_центр\_a).*

# ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ В ПОЛИМЕРНОМ ГЕЛЕВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ЕГО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН

**Л. П. Сафонова, Л. Э. Шмуклер**

Полимерные гели являются важными объектами исследования для современного материаловедения. Протонпроводящие гелевые электролиты являются адекватной заменой твердых электролитов, так как обладают достаточно высокой электропроводностью при температурах, близких к комнатным. Следует отметить, что до настоящего времени нет однозначного понимания о закономерностях влияния их состава на процесс переноса протона в силу специфичности механизма данного явления.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния содержания фосфористой кислоты ( $H_3PO_3$ ) на электропроводность протонпроводящих гелевых электролитов на основе поливинилиденфторида (PVdF) и сополимера поливинилиденфторид-со-гексафторопропилен (PVdF-*co*-HFP) в температурном интервале 25–65 °С.

Активное сопротивление гелей определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса (Solartron 1260A) в интервале частот 0.1–1.0 МГц при амплитуде сигнала 10 мВ с погрешностью измерения <0.2%. Величину сопротивления находили по высокочастотной отсечке, соответствующей объемному сопротивлению геля. Измерения проводились в ячейке с платиновыми электродами, токоподводами служила платиновая проволока. Температура контролировалась термостатом НААКЕ DC50-K35 с точностью 0.01 °С.

Обнаружено, что проводимость полученных полимерных гелей выше электропроводности растворов кислоты в ДМФА, которые использовали при приготовлении гелей. Увеличение электропроводности в геле, по сравнению с раствором, по нашему мнению, может быть связано как с уменьшением энтропии за счет ее вращательной и трансляционной составляющей в процессе переноса протона, так и с возможным участием полимерной матрицы в этом процессе.

Зависимости удельной электропроводности гелевых электролитов на основе обоих полимеров от концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_3$  имеют экстремальный характер. Появление экстремума на изотермах удельной электропроводности гелей, как и в случае растворов, может быть связано с действием двух противоположно направленных факторов. С одной стороны, с повышением общей концентрации кислоты увеличивается концентрация заряженных частиц и, следовательно, должна возрасти электропроводность. С другой стороны, происходят усиление специфических взаимодействий и увеличение вязкости системы, приводящее к снижению подвижности ионов.

С ростом концентрации полимеров, несмотря на увеличение вязкости систем, наблюдается рост электропроводности, что мы связываем с изменением вклада энтропийной составляющей в процесс переноса протона. Уменьшение энтропии электролита в ограниченной геометрии полимерной матрицы приводит к росту проводимости за счет упорядоченного движения ионов внутри полимерной матрицы. В дальнейшем значительный рост вязкости приводит к снижению проводимости систем.

Для всех составов полученных гелевых электролитов в интервале от 25 до 65 °С зависимость электропроводности и вязкости от температуры подчиняется уравнению Аррениуса, на основании которого были рассчитаны значения энергии активации электропроводности и вязкого течения. Необходимо отметить, что при ион-миграционном механизме переноса ионов, значения энергии активации электропроводности и вязкого течения близки между собой. В данной работе обнаружено, что энергия активации электропроводности слабо зависит от концентрации кислоты, полимера, а также природы полимера и лежит в пределах 7–10 кДж/моль, энергия активации вязкого течения изменяется в пределах 12–16 кДж/моль, что может свидетельствовать о переносе протона, преимущественно, по ион-миграционному механизму.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 14-03-00481). Импеданс спектры получены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".*

# ВЛИЯНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**А. П. Михайловская, М. С. Серенко**

Полипропиленовые (ПП) волокна широко применяются в изготовлении термобелья, термоносок, спортивной одежды и медицинских изделий, таких как детские подгузники. ПП волокно из всех синтетических волокон обладает самой низкой теплопроводностью, оно самое легкое и прочное, влаговыводящее и «дышащее», быстросохнущее и легкое в уходе.

Влагопоглощение ПП и его набухание в воде близки к нулю, что обеспечивает материалам на его основе фитильный эффект – ПП волокно не впитывает выделяющуюся телом влагу, а выводит ее на поверхность верхнего слоя. ПП химически инертен, благодаря этому волокно отличается хемостойкостью, бактериостатичностью и гипоаллергенностью. С другой стороны химическая инертность, нулевые влагопоглощение и набухание вызывают трудности при колорировании текстильных материалов, содержащих ПП волокно.

Ранее нами было установлено, что обработка ПП волокна водными растворами четвертичных аммониевых солей (ЧАС) при  $99 \pm 1$  °С приводит к изменению пористости волокнообразующего субстрата [1]. Удельная поверхность и объем мезопор для необработанного ПП волокна составляют  $0.059 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $2.56 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ ; для обработанного водным раствором хлорида бензилтриэтиламмония –  $0.052 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $2.3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$ ; для обработанного водным раствором бромиды бензилдиметилдодециламмония –  $0.131 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $6.8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно.

Цель настоящей работы – изучение влияния обработки водными растворами ЧАС, содержащих разные анионы и углеводородные радикалы в катионах, на сорбцию паров воды и дисперсного красителя ПП волокном.

Для достижения цели были проведены следующие исследования:

1) получение изотерм сорбции паров воды образцами, обработанными водными растворами ЧАС, методом изопиестических серий;

2) определение сорбции дисперсного красителя ПП волокном экстрагированием красителя из окрашенного образца четыреххлористым углеродом. Полученные экстракты подвергали спектрофотометрированию (Shimadzu UV-1800) в видимой области;

3) элементный анализ на элементном анализаторе CHNS-932 (Leco Corporation, США, 2004) (C, H, N) и на рентгеновском аппарате для спектрального анализа СПЕКТРОСКАН МАКС-GV (Cl, Br);

4) оценка цветовых характеристик окрасок с использованием спектрофотометра «Color I5» фирмы «Gretag Macbeth» для стандартного источника освещения D65 в системе CIE*Lab*.

В результате проведенных исследований установлено, что на сорбционные свойства ПП волокна, обработанного водным раствором ЧАС, в большей степени влияет природа аниона ЧАС. Так, хлориды бензилтриэтил- и бензилдиметилцетиламмония не влияют на сорбцию паров воды ПП волокна. Обработка ПП волокна водными растворами бромидов триметицетил- и бензилдиметилдодециламмония при  $99 \pm 1$  °C в течение 10 мин приводит к увеличению влагопоглощения волокнистого субстрата. Увеличение пористости ПП при обработке в воде ЧАС создает благоприятные условия для адсорбции дисперсного красителя на волокне. Определяющую роль в повышении сорбции дисперсного красителя волокнистыми материалами на основе ПП играет удаление ЧАС после обработки его водным раствором. Наиболее интенсивные окраски на ПП волокне красителем Disperse Blue 3 позволяет получать обработка в воде бромиды триметицетил- и бензилдиметилдодециламмония с последующей промывкой перед крашением.

### Литература

1. Михайловская А.П., Серенко М.С., Киселев А.М. Влияние четвертичных аммониевых солей на свойства и окрашиваемость полипропиленового волокна // Журнал прикладной химии. 2014. Вып. 7. С. 980-985.

# ВЛИЯНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА СТРУКТУРУ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**А. П. Михайловская, Д. А. Каширский, М. С. Серенко, Н. П. Новоселов**

Полипропиленовые (ПП) текстильные материалы (ткань, комплексные нити, монопнити, волокно, джут, нетканые материалы) занимают прочные позиции на мировом потребительском рынке, что связано с расширением сфер их применения – обивка офисной мебели, отделка помещений и салонов автомобилей, производство спецодежды, ковровых покрытий, обувных тканей, трикотажных изделий (термобелья, носков, спортивного трикотажа). В предыдущей работе показано, что повысить сорбционные свойства химически инертного гидрофобного материала на основе ПП позволяет его обработка водным раствором четвертичной аммониевой соли (ЧАС) при нагревании. Цель настоящей работы – исследование структурных превращений полипропиленового волокна под действием ЧАС при  $99 \pm 1$  °С в водной среде. Для достижения поставленной цели были определены фазовые переходы образцов ПП волокна методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), изучена надмолекулярная структура волокнообразующего полимера методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и ИК-спектроскопии.

Калориметрические свойства определяли на термическом анализаторе LABSYS evo TGA, TGA-DSC, TGA-DTA. Каждый образец исследовали двумя способами. 1. Режим «плавление-разложение» позволил получить экспериментальную кривую ДСК от 20 до 500 °С. 2. Цикл “плавление-кристаллизация-плавление” включал нагревание до 210 °С, выдержку при этой температуре 600 с, охлаждение до 20 °С со скоростью 10 град./мин и повторное нагревание до 200 °С. На основе термограмм, полученных методом ДСК, были выявлены следующие закономерности. Для образцов ПП волокна, обработанных водным раствором ЧАС, эндотермический пик плавления характеризуется более узким интервалом температур. Образец, обработанный водным раствором  $\text{VzC}_{12}\text{Br}$ , характеризуется самым узким пиком плавления, что может быть связано с более высокой степенью кристалличности и однородности структуры полимера по сравнению с други-

ми образцами. Более высокая степень кристалличности и однородность структуры ПП вызывают меньшие значения потери массы образца при разложении. Следует отметить, что образцы ПП волокна, обработанные водным раствором ЧАС, характеризуются меньшими значениями  $T_{пл}$  и максимум экзотермического пика кристаллизации наблюдается при более низкой температуре, чем для исходного образца. Термограммы второго плавления иллюстрируют такое же изменение температуры плавления, как и при первом плавлении. Выявленные закономерности первого и второго плавления свидетельствуют о сохраняющей причине образования фазы кристаллической структуры ПП, так как выдержка при 210°C в течение 10 мин позволяет устранять “память” структуры.

Известно, что более низкими величинами температуры плавления характеризуется ПП с высоким содержанием  $\beta$ - или  $\gamma$ -формой. Однако такое предположение опровергает анализ дифрактограмм и ИК-спектров образцов. Рассеяние рентгеновских лучей анализировали на дифрактометре ДРОН-3 (длина волны – 1.5406 Å), ИК-спектры излучения получены на однолучевом ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201 с применением стекол KBr.

Таким образом, можно сделать вывод, что обработка ПП волокна водным раствором ЧАС в водной среде при  $99 \pm 1$  °C в течение 60 мин сохраняет моноклинную кристаллическую структуру изотактического ПП. При нагревании волокна в воде увеличивается подвижность макромолекул полимерных цепей и ЧАС в избыточном свободном объеме полимера, разрушаются аморфные участки и дефектные участки кристаллической фазы. В результате такого воздействия снижается степень ориентации макромолекул в аморфной области ПП, что приводит к уменьшению температур плавления и кристаллизации. Наибольшее изменение аморфно-кристаллической структуры вызывает бромид бензилдиметилдодециламмония.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (задание № 2014/186).*

# ИССЛЕДОВАНИЕ АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**Б. М. Примаченко, К. О. Строкин, А. М. Киселев, О. А. Москалюк**

Композиционный материал (КМ) представляет собой материал с варьируемой внутренней структурой. Целенаправленно изменяя структурные параметры КМ, можно управлять его свойствами. Успешная реализация потенциальных возможностей, заложенных в идее композиционного материала и физико-механических свойствах его компонентов, в значительной степени зависит от уровня информированности конструктора об этих возможностях, принципах конструирования и методах расчета. Можно утверждать, что одной из главных задач при проектировании нового композиционного материала является исследование эксплуатационных свойств его компонентов. Результаты, полученные в ходе таких исследований, могут быть использованы для моделирования структуры и эксплуатационных свойств КМ.

Среди разных групп КМ большой интерес представляют материалы, армирующим компонентом которых являются углеродные ткани (УТ). В настоящее время большое количество УТ различного строения и структур используется в виде армирующих компонентов. Свойства УТ определяются параметрами строения и характеристиками физико-механических свойств углеродных нитей, параметрами строения, структуры и технологией производства тканей.

Целью данной работы является исследование структуры и механических свойств УТ и КМ, армированных этими УТ.

На первом этапе работы была выполнена оценка качества двух УТ с определёнными параметрами строения, структуры и характеристиками физико-механических свойств. Первая ткань была выработана на ткацких станках из вискозных нитей, затем после предварительной подготовки и сушки подвергнута высокотемпературной термической обработке (процессы карбонизации и графитации). Вторая ткань была выработана на ткацких станках непосредственно из углеродных нитей. Качество УТ оценивалось по трём критериям: первым критерием является совокупность наилучших

средних значений параметров строения и структуры, характеристик физико-механических свойств ткани; вторым критерием является единство средних значений параметров и характеристик ткани в направлении основы и в направлении утка; третьим критерием является величина неравномерности параметров и характеристик ткани. Сравнительный анализ критериев качества УТ показал, что вторая ткань обладает более высоким качеством по сравнению с первой тканью.

На втором этапе работы было выполнено исследование структуры и механических свойств КМ, армированных УТ. При исследовании были решены следующие задачи: спрогнозировано строение КМ; подготовлена технология формования; выработаны изделия из КМ; выбраны параметры и характеристики для оценки структуры и механических свойств КМ; определены методики и выполнены исследования параметров структуры и характеристик механических свойств.

Анализ полученных результатов показывает:

- после проведения предварительных исследований армирующего и связующего компонентов, подготовки технологии формования можно предварительно оценить структуру и механические свойства КМ;
- полученная объёмная плотность КМ ниже плотности алюминиевых сплавов в 2-2,5 раза, титановых сплавов в 3,5-4 раза;
- полученная разрывная нагрузка КМ ниже предела прочности при растяжении для алюминиевых сплавов в 1,5-3 раза, для титановых сплавов в 3-4,5 раза.
- полученный модуль упругости при растяжении КМ составляет 10–11 ГПа, что ниже модуля упругости для алюминиевых сплавов в 6-7 раз, для титановых сплавов в 10-11 раза.
- релаксация напряжений в КМ без армирования и с армирующим компонентом после растяжения практически отсутствует и, можно предположить, что растяжение происходит в области упругих деформаций.

При использовании в качестве основы и утка графитированных высокопрочных углеродных нитей с разрывной нагрузкой в 5-6 раз большей можно получить прочность при растяжении выше прочности металлических сплавов, а модуль упругости сопоставимым с модулем упругости металлических сплавов. При этом относительная прочность на единицу

плотности будет ещё более высокой. При правильно спроектированной и выработанной УТ прочность КМ будет приблизительно одинаковой по всем направлениям.

Полученные результаты подтверждают, что одним из основополагающих условий при выработке КМ с высокими эксплуатационными свойствами (наряду с технологией производства) является оптимальный выбор структуры и физико-механических свойств армирующего и связующего компонентов. Отсюда моделирование структуры и физико-механических свойств компонентов является важной задачей при проектировании КМ. В работе намечены пути моделирования структуры и свойств УТ и КМ.

## **ФЛОКИРОВАННЫЕ НИТИ – СТРУКТУРА И ТЕХНОЛОГИЯ**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**О. М. Иванов, С. Ю. Иванова**

Процесс электрофлокирования представляет собой нанесение коротких ориентированных заряженных волокон в электрическом поле высокого напряжения на основу, покрытую клеевым слоем. Нанесение ворса на плоские материалы происходит в камере, которая включает бункер с ворсом, имеющим сетчатое дно, и нижний заземленный электрод, на котором располагают материал, покрытый клеевым составом. Ворс (флок) поступает в зону осаждения сквозь сетчатое дно верхнего электрода, к которому подключен источник высокого напряжения, приобретает заряд, ориентируется по силовым линиям и движется к нижнему электроду, где внедряется в клеевой слой. В качестве ворса используют химические волокна (чаще всего полиамидные или полиэфирные) длиной от 0,5 до 5 мм и линейной плотностью от 0,09 до 22 текс. Длину и диаметр ворса выбирают в зависимости от назначения материала. Короткие и тонкие волокна используют для получения материалов типа велюра или замши, а более длинные и толстые волокна применяют для выпуска ковровых покрытий.

Ворс можно наносить на разные материалы и изделия как плоские, так и объемные, в том числе и на нити. Флокированная нить представляет собой

стержневую нить, покрытую клеевым слоем, в котором радиально с высокой плотностью закреплены ворсинки. Такая геометрическая форма позволяет получать значительно более высокую плотность ворсового покрова, чем на плоской поверхности. Благодаря этому флокированная нить имеет исключительно развитую поверхность, что позволяет создавать материалы с очень ценными свойствами. Как правило, эти нити используют при изготовлении обивочных тканей. Такие ткани обладают хорошей воздухопроницаемостью, прекрасными теплоизоляционными свойствами и высоким влагопоглощением в сочетании с высокой износостойкостью, привлекательным внешним видом и значительной долговечностью.

Формируя флокированную нить из высокопрочной стержневой нити с более длинным и жестким ворсом, можно применять ее в качестве армирующей структуры композитов. Использование углеродных волокон в качестве ворса для флокированных нитей позволит создавать фильтры, обладающие рядом ценных свойств.

Технологические операции для получения таких нитей включают: размотку стержневых нитей и обеспечение необходимого натяжения; приготовление клеевого состава; нанесение связующего на стержневые нити; нанесение ворса в электрическом поле; термофиксация клеевого слоя; охлаждение флокированных нитей; мягкая намотка флокированных нитей; контроль качества нитей, перемотка на бобины и упаковка.

Практически все эти операции потребовали специальных технических решений. Для нанесения клея использован вращающийся вал, который погружен в клей, а нити проходят, касаясь его поверхности. Изменяя скорость вращения вала можно регулировать толщину клеевого слоя. Важным этапом разработки технологии был выбор схемы подключения электродов к потенциалам высокого напряжения. Традиционное подключение для флокирования нитей оказалось не приемлемо, т. к. между заземленными нитями и заземленным электродом поле практически отсутствует. Большая часть ворса, пройдя между нитями, попадает на нижний электрод и накапливается там из-за отсутствия поля. Была выбрана комбинация двух вариантов подключения электродов, которая обеспечивает существенное повышение скорости процесса.

Разработанное математическое описание поля для ряда параллельных проводников между заряженными электродами дает возможность рассчитывать напряженность поля в любой точке пространства между электродами. Это позволило расчетным путем выбирать оптимальные условия (напряжение и расстояние от нитей до электрода), обеспечивающие максимальную напряженность на электроде для наилучшей зарядки ворса при напряженности на поверхности нити ниже порога возникновения коронного разряда.

Высокая скорость флокирования требует высокой скорости сушки клеевого слоя. Был выбран способ, использующий ИК-излучение. В данном случае используют цилиндрические излучатели с параболическими отражателями.

В таблице представлены некоторые характеристики флокированных нитей и оборудования для их производства.

Компоненты флокированной нити	Стержневая нить (из ПА или вискозного волокна), текс	28–96
	Флок (ПА, ПЭ), крашенный, длина, мм	0,5–1,5
	линейная плотность, текс	0,17–0,67
Параметры флокированной нити	Линейная плотность, текс	120–700
	Максимальная плотность флока, $1/\text{мм}^2$ , не менее,	800
	Линейная плотность клеевого слоя, текс	30–70
Характеристика оборудования	Количество флокируемых нитей, шт.	до 100
	Скорость выпуска, м/мин.	20–30
	Объем выпуска в год (100 нитей, 25 м/мин., 400 текс, в 1 смену), Т	110

В результате проведенных исследований были разработаны основные положения технологии получения флокированных нитей и подготовлено техническое задание на проектирование оборудования. Далее необходимо разработать и изготовить оборудование, но это может быть сделано, только при наличии инвестиций.

# **МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА ПО ПРОХОЖДЕНИЮ ИМПУЛЬСНЫХ ТОКОВ ЧЕРЕЗ УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**К. Г. Иванов, А. П. Щербаков, Д. К. Иванов, С. П. Майбуров**

В данной работе проведено исследование разогрева импульсными токами, графитированного углеродного волокна (УВ) – Tenax<sup>R</sup> HTS 5331. Источником импульсного тока служила установка, описанная в работе [1].

Измерения сопротивления УВ при их разогреве постоянным током в атмосфере азота показали, что при температурах порядка 1300 К сопротивление волокна уменьшается в несколько раз и при экстраполяции на большие токи (более высокие температуры) остается практически неизменным. Эксперименты по пропусканию через УВ импульсных токов обнаружили различие более чем в десять раз их амплитудного значения, которое можно было оценить, исходя из закона Ома, используя экстраполированную величину сопротивления и значения напряжения, до которого были заряжены конденсаторы. При этом амплитудные значения тока не зависели от величины сопротивления УВ, используемого в эксперименте. Эти значения могли отличаться в сотни раз. Это наводило на мысль, что амплитудное значение импульсного тока ограничивается общим сопротивлением установки. Из вида экспериментальной кривой, наблюдаемой на экране запоминающего осциллографа, следовало, что сопротивление цепи разряда конденсатора имеет активно-индуктивный характер, так как затухание не является апериодическим. Экспериментальное определение активного и реактивного сопротивлений элементов опытной установки на практике осуществить сложно, поэтому возникла необходимость моделирования процесса разряда, которое было проведено при помощи программы NI Multisim 12. Характер изменения тока через нагрузку, полученный при моделировании, повторяет форму линии экспериментальной зависимости напряжения с токового сопротивления. Моделирование позволило получить параметры, из которых вытекало, что сопротивление УВ при амплитудном значении тока меньше, или сравнимо с полученным значением

активного сопротивления установки. Можно оценить температуру разогрева УВ, исходя из закона сохранения энергии:

$$\Delta T = I_0^2 R (T / 2) / c m$$

где  $\Delta T$  – изменение температуры УВ за время разряда,  $I_0$  – действующее значение тока,  $R$  – сопротивление волокна,  $T$  – период разряда,  $c$  – теплоемкость УВ, которая взята независимой от температуры,  $m$  – масса УВ. Подстановка амплитудного значения тока из эксперимента дает величину температуры разогрева порядка  $10^6$  К. Подобные температуры, конечно, не являются реальными, из-за грубых допущений при расчете (не учитываются потери на излучение, не адиабатические условия и др.). Но главное – это уменьшение сопротивления, связанное с возникновением плазмы, которая шунтирует сопротивление волокна, предохраняя его от разрушения. Вместо УВ между электродами была закреплена медная пластина, амплитудное значение тока через пластину было не намного выше, чем на УВ. Этот результат указывает на то, что сопротивление УВ при разряде сопоставимо с сопротивлением меди, что доказывает возникновение плазмы при прохождении импульсного тока через УВ. Полученные результаты могут представлять интерес для физики плазмы и физики получения высоких температур.

### Литература

1. *Иванов К.Г., Зайцев А.А., Токарев В.В.* Установка для магнитооптических исследований в импульсных полях с индукцией до 30 Тл. // Вестник СПГУТД . 2009. №1 (16). С. 23-28.

# ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА ДЛЯ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАФТОПИРАНОВ

Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров

**А. А. Коновалова, И. И. Осовская, В. И. Лейман, С. А. Горбачев**

В последнее время внимание исследователей, работающих в области химии и физики высокомолекулярных соединений, привлекают проблемы дизайна, синтеза и исследования так называемых «умных» материалов (smart materials). Полимерные матрицы должны обладать удовлетворительными физико-механическими свойствами, высокой прозрачностью, совместимостью с фотохромными пигментами, а также иметь большой свободный объем [1]. В работе в качестве полимерной матрицы использовали полистирол (ПС). Это один из полимеров, обладающий высокой оптической прозрачностью. Полистирол – жесткий, аморфный полимер с невысокой механической прочностью при растяжении и изгибе. Физико-химические свойства полистирола определяются структурой полимера, наличием фенольных групп, которые препятствуют упорядоченному расположению макромолекул и формированию кристаллических образований [2]. В ходе исследований получены основные физико-химические свойства полистирола. Плотность ПС измерялась пикнометрическим методом, величина плотности –  $1,1 \text{ г/см}^3$ . Молекулярная масса (М) полистирола определялась вискозиметрическим методом, растворитель толуол. М полистирола-57600. ПС легко деформируется при относительно невысоких температурах ( $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ), температура стеклования –  $93 \text{ }^\circ\text{C}$ . Летучесть используемого в работе полистирола составляет –  $0,48 \%$  ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Растворяющую способность растворителей полистирола определяли по методу Хансена. Параметр растворимости Гильдебранда показывает радиус-вектор вещества с известной длиной, но не показывает направления, в то время, как параметры растворимости Хансена дают конечные координаты вектора, следовательно, указывает его направление. Параметры растворимости Хансена (HSP) включают в себя параметр растворимости Гильдебранда. HSP справедливо для многокомпонентных систем. Причем, если смеси растворите-

лей представляют трудности для изучения по другим теориям растворимости, то в HSP смесь растворителей учитывается простым «сложением радиус-векторов» [3]. Из растворов ПС и пигмента «желтого» нафтопирана и «голубого» нафтопирана были получены пленки методом напыла. Полученные пленки прозрачные, без видимых дефектов, прочные. Толщину пленок поддерживали в размере 100 микрон. Таким образом, установлены оптимальные условия получения полимерной пленки: температура растворения – 80 °С, концентрация раствора ПС – 12 % . На основании экспериментальных данных было выявлено, что полистирол легко растворяется в собственном мономере, ароматических и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, ацетоне. Полистирол не растворяется в низших спиртах, алифатических углеводородах, фенолах, простых эфирах. Данное исследование показало возможность использования ПС в качестве полимерной матрицы для светочувствительных нафтопиранов.

### **Литература**

1. *Ермакова В.Д., Арсенов В.Д., Черкалин М.И., Кислица П.П.* Фотохромные полимеры // *Успехи химии*. 1977. Т. XLVI. Вып. 2. С. 292.
2. *Егорова Е.И., Коптенармусов В.Б.* Основы технологии полистирольных пластиков. СПб.: Химиздат. 2005. 272 с.
3. *Дринберг С.А., Ицко Э.Ф.* Параметры растворимости Хансена для полистирола и растворителей. Л.: Химия, 1986. 208 с.

## **ФОТОХРОМНЫЙ ЭФФЕКТ НАФТОПИРАНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ**

Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров

**О. С. Крежевских, И. И. Осовская, В. И. Лейман,  
Н. Д. Козина, В. О. Тюрина**

Цель работы – разработка стратегии усиления фотохромного эффекта для создания полимерных композиций с улучшенными фотохромными характеристиками: фотостабильности, высокой светочувствительности, рас-

ширения рабочего диапазона длин волн, более интенсивной и глубокой окраски. Одно из важных свойств полимеров является способность полимеров легко совмещаться с разнообразными веществами, которые обладают ценными оптическими свойствами, но не могут быть использованы самостоятельно по комплексу физико-механических свойств. Введением в полимер фотохромных органических добавок создают полимерные фотохромные материалы, прозрачность которых изменяется под действием света. Фотохромные полимерные материалы можно получать как простым смешением полимера и фотохромной добавки, так и химическим введением фотохромных групп в полимер [2]. Наиболее эффективные фотохромные системы получены на основе пигментов: спиро- и нафтопиранов. Нафтопиран обладает рядом ценных свойств: сохранением фотохромных свойств в полимерных матрицах. При этом полимерная матрица оказывает существенное влияние на характеристики фотохромных превращений. Изменяя ее свойства, можно управлять скоростью фотохромных переходов нафтопиранов и временем жизни метастабильного состояния [3].

В работе для измерения фотохромных свойств пленки в качестве источника излучения использовали шаровую ртутно-кварцевую лампу сверхвысокого давления типа ДРШ-250, которая является мощным, концентрированным источником излучения видимой и ультрафиолетовой частях спектра. На спектральном комплексе измерена кинетика потемнения различных образцов пленок под действием ультрафиолетового излучения. Спектры поглощения пигментов, растворенных в ПС, в зависимости от длин волн сняты на Specord M40. На спектральном комплексе измеряли кинетику изменения дополнительного поглощения на разных длинах волн ( $\lambda$  при УФО). Были измерены спектры дополнительного поглощения при ультрафиолетовом облучении.

На основании опытных данных было выявлено, что максимальное значение фотохромного эффекта ( $T$ ) наблюдается в смеси растворителей у нафтопирана желтого и равно  $0.116 \text{ см}^{-1}$ . При рассмотрении отдельных растворителей максимальный фотохромный эффект наблюдается в оксилале для нафтопирана желтого. Максимум поглощения для нафтопирана желтого равен 0.3 при  $\lambda=500 \text{ нм}$ , а для нафтопирана голубого 0.2 при  $\lambda=600 \text{ нм}$ .

Что же касается времени потемнения, то у голубого оно составляет 5 с, а у желтого – 15 с; время релаксации потемнения у обоих нафтопиранов составляет десятки секунд.

Таким образом, исследования показали, что из нафтопиранов более перспективным является нафтопиран желтый. Однако не исключена возможность создания фотохромных пленок на основе полистирола, допированного различными нафтопиранами.

### **Литература**

1. *М. Л. Кербер* Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии СПб.: Профессия, 2008. 500 с.
2. *В. Д. Ермакова, В. Д. Арсенов, М. И. Черкалин, П. П. Кислица* Фотохромные полимеры // Успехи химии, 1977. Т. XLVI. Вып.2. С. 292–319с.
3. *В. В. Сафонов.* Фотохимия полимеров и красителей СПб.: Научные основы и технологии, 2014. 415с.

# НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

## УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ – МАТЕРИАЛ 21 ВЕКА

Лодзинский технический университет (Польша)

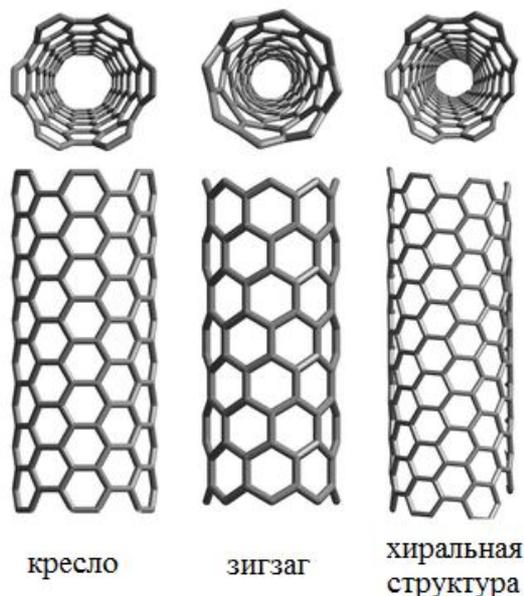
**T. P. Maniecki, P. Mierczynski, O. Shtyka, R. Ciesielski**

Открытие углеродных нанотрубок (УНТ) в начале 90-х годах XX века и последующее изучение их уникальных физико-химических свойств стало основой для появления новых областей научных исследований и промышленного применения. На сегодняшний день углеродные нанотрубки могут найти потенциальное использование в огромном количестве отраслей: в медицине (средства для диагностики, доставка лекарств, имплантаты), в химической промышленности (катализаторы для промышленного синтеза), в хранении энергии (топливные ячейки, хранение водорода), в электронике (интегральные схемы и компоненты микроэлектроники), в полимерных композитах, в мембранах и т.д.

Углеродные нанотрубки представляют собой цилиндрические структуры, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку графеновых плоскостей (одинарный слой атомов углерода, собранных в гексагональные ячейки). Длина УНТ может достигать несколько сантиметров, наиболее распространенный диаметр варьируется от 0,8 до 1,6 нм. Самые узкие нанотрубки имеют диаметр 0,3–0,4 нм, в то время как самые широкие – 2,4–2,6 нм (углеродные нанотрубки с диаметром большим этих размеров термодинамически неустойчивы). В зависимости от способа свертывания графенов существуют три формы УНТ (**рис.**): ахиральная типа кресла (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ), ахиральная типа зигзага (две стороны каждого шестиугольника ори-

ентированы параллельно оси УНТ) и хиральная (любая пара сторон каждого шестиугольника расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90 °).

Благодаря своей структуре нанотрубки обладают набором уникальных свойств. Так, в зависимости от их диаметра и вариаций угла свертывания, УНТ могут проявлять как полупроводниковую, так и металлическую проводимость.



### Структуры нанотрубок

Помимо этого им присущи высокие механические характеристики (модуль Юнга чрезвычайно высок) и высокая пластичность. Так при сгибании УНТ выше предела упругости проявляются только структурные дефекты, такие как прогиб цилиндрической стенки или расслоение графитовых слоев. Также УНТ с открытыми концами проявляют капиллярный эффект и способны втягивать в себя жидкие вещества и расплавленные металлы, что позволяет создать проводящие и сверхпроводящие нити с диаметром порядка несколько нм.

Обычно УНТ получают методами химического каталитического осаждения из газовой фазы (ХКОГФ), лазерной абляции и дугового разряда. В зависимости от условий синтеза и механизма роста нанотрубок можно получить одностенные (ОУНТ), а также многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) – совокупность цилиндрических трубок, коаксиально вложенных друг в друга на расстоянии 0,34 нм. МУНТ в основном получают в присутствии катализатора, тогда как ОУНТ – в его отсутствие.

Наиболее дешевым и распространенным из выше упомянутых методов является ХКОГФ. В основе этого метода лежит температурное разложение углеводородов и паров спиртов, смешанных с различными газами, например: Ar, He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>. В качестве катализаторов чаще всего используют переходные металлы, нанесенные на подложку (диоксид кремния, керамику, стекло и т. д.). Процесс синтеза проводят в температурном диапазоне от 500 до 1000 °С. Рост нанотрубок происходит на участках металлических катализаторов, и их диаметр зависит от размера металлических частиц. Кроме того, данный метод позволяет получать вертикально ориентированные нанотрубки на желаемом субстрате без дополнительного сбора, а также контролировать их рост посредством катализатора.

*Работа выполнена в рамках проекта DEC-2012/05/D/ST8/0285.*

## **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК МОДИФИКАТОРОВ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКОГО ПОЛИИМИДА**

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН

<sup>2</sup>Центр композиционных материалов Харбинского технологического института

**И. В. Гофман<sup>1</sup>, И. В. Абалов<sup>1</sup>, Е. Н. Власова<sup>1</sup>,  
М. Я. Гойхман<sup>1</sup>, Baode Zhang<sup>2</sup>**

Одной из важных задач, которые должны быть решены в рамках работ по созданию высококачественных полимерно-неорганических нанокomпозиционных материалов, является выбор оптимальных режимов и условий процессов подготовки наночастиц к введению в полимерные матрицы. Особенно актуальна эта задача в случаях, когда в качестве активных наноразмерных наполнителей используются углеродные нанотрубки (УНТ). В этом случае предварительные обработки УНТ позволяют как существенно снизить тенденцию к интенсивной агрегации, свойственную

этим наночастицам, демонстрируемую нанотрубками при их введении в растворы и расплавы полимеров, так и компатибилизировать компоненты нанокompозита за счет организации взаимодействий функциональных групп на поверхности УНТ с полимерными цепями. Для решения этих задач в настоящее время наиболее широко используются различные химические обработки УНТ, первой стадией которых обычно является карбоксилирование – создание на поверхности УНТ групп  $-\text{COOH}$ , которые затем подвергаются дальнейшей модификации путем проведения различных химических реакций с их участием.

Однако, как показывает практика работ по созданию нанокompозитов, во многих случаях уже само по себе карбоксилирование УНТ дает возможность получить функционализированные наночастицы, которые, будучи введены в полимерные материалы, позволяют существенно повысить уровень свойств последних. Учитывая достаточную простоту и экономическую привлекательность этих методов подготовки УНТ, следует внимательно изучить особенности процессов карбоксилирования в различных активных средах с целью оптимизации условий проведения этих обработок. Именно эти исследования и являлись задачей данной работы.

Многостенные УНТ были подвергнуты обработкам разной длительности (до 40 ч) в различных окислительных средах: в концентрированной и разбавленной азотной кислоте, в смеси концентрированных серной и азотной кислот, в смеси перекиси водорода с сернокислым железом и в водном растворе марганцовокислого калия. Процесс карбоксилирования контролировали методами ИК спектроскопии и термогравиметрии.

Наиболее интенсивно процесс образования функциональных групп на поверхности УНТ идет в смеси концентрированных кислот, несколько менее интенсивно – в концентрированной азотной кислоте. Высокая скорость процесса в обеих средах зарегистрирована при длительностях обработки УНТ до 20-25 ч, при дальнейшей обработке концентрация поверхностных групп меняется довольно слабо. При больших длительностях кислотной обработки – особенно в смеси кислот зарегистрировано протекание процессов травления поверхности УНТ, образование на ней дефектов и деградация материала. Эти процессы особенно активно идут при обработке УНТ в смеси перекиси водорода с сернокислым железом. Кроме того, при анализе ИК спектров УНТ, подвергнутых обработке в этой смеси, зареги-

стрировано образование широкого набора функциональных групп на поверхности нанотрубок, причем группы –COOH не являются основным компонентом этого набора. Карбоксилирование УНТ в растворах марганцовокислого калия протекает в мягких условиях. Скорость образования поверхностных групп в этих условиях заметно ниже, чем при кислотном карбоксилировании, однако даже при больших длительностях обработки не зарегистрировано заметных деструкционных процессов.

Введение УНТ, карбоксилированных различными методами, в растворы форполимера – полиаминокислоты позволяет получить нанокпозиционные пленки на основе ароматического полиимида, характеризуемые повышенной жесткостью и прочностью, причем наиболее значительного роста указанных характеристик пленок удается достичь за счет обработок УНТ в концентрированных кислотах. Модуль упругости и прочность пленок растут по мере увеличения длительности кислотного карбоксилирования УНТ в диапазоне до 20-25 ч. Дальнейшее увеличение длительности обработки приводит к обратному эффекту. Карбоксилирование УНТ в оптимальных условиях позволяет достичь существенного (до 30 %) повышения модуля упругости пленок. При обработке УНТ в мягких условиях – в растворах марганцовокислого калия обе указанные характеристик пленок гораздо медленнее растут с увеличением длительности карбоксилирования, однако за 40 ч этой обработки удается достичь столь же заметного роста модуля и прочности, как при кислотных обработках.

ИК спектроскопическое исследование наноккомпозитных пленок показало, что наиболее вероятной причиной положительного влияния карбоксилирования на свойства наноккомпозитных пленок является образование водородных связей с участие групп –COOH на поверхности УНТ и групп C=O имидного цикла полимера.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00547) и Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 14.Z50.31.0002).*

# ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НАНОВОЛОКОН ХИТОЗАНА И ПОЛИАМИДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

<sup>1</sup>ООО «Инмед»

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН

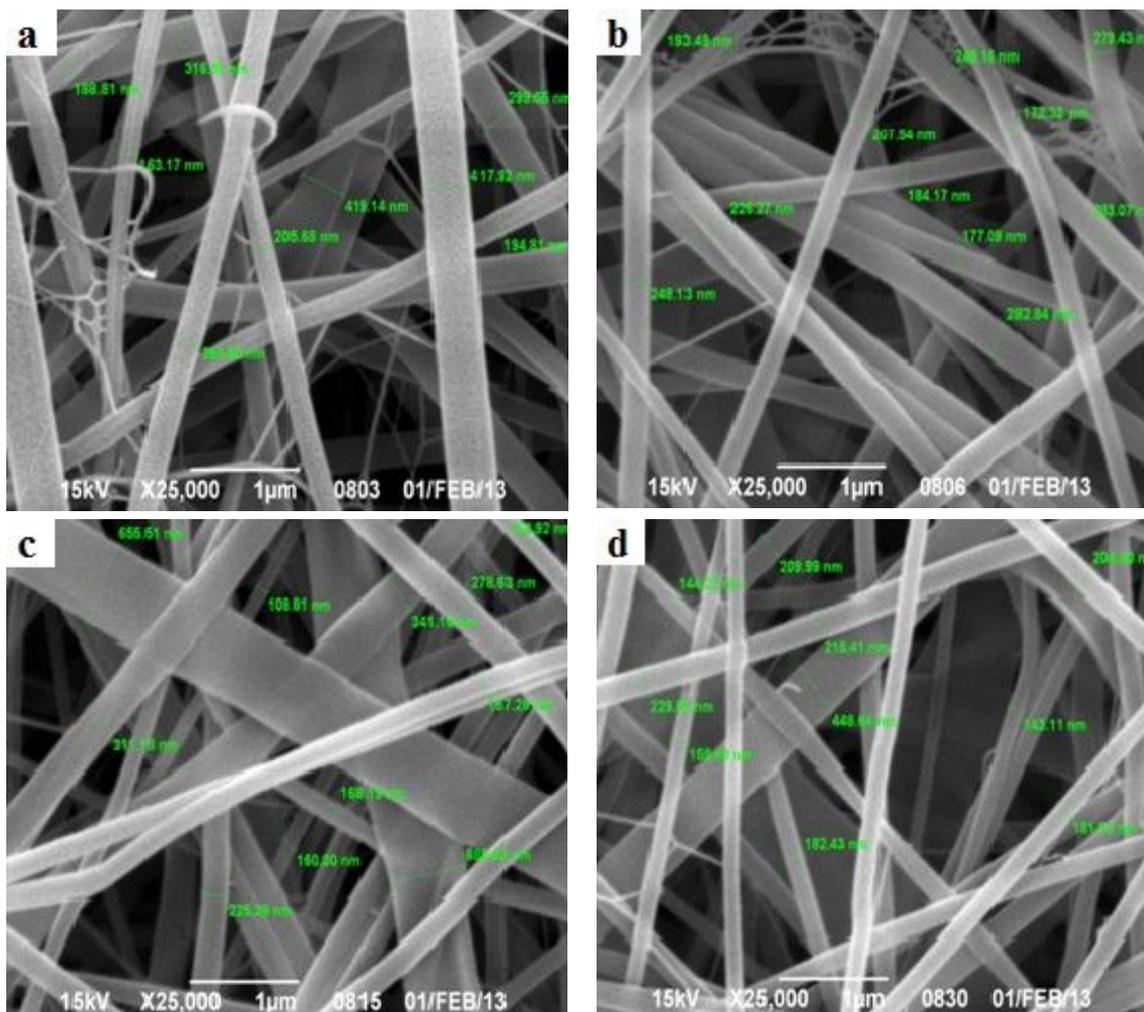
М. С. Анферова<sup>1</sup>, А. М. Бочек<sup>2</sup>, Е. Н. Бражникова<sup>1</sup>, Н. М. Забивалова<sup>1</sup>

В последнее время интенсивно развиваются технологии получения полимерных нановолокон методом электроформования. С использованием этого метода получают нетканые материалы с заданными свойствами на основе природных и синтетических полимеров, а также композитные нановолокна. Возможность совмещения хитозана в растворе с другими полимерами открывает перспективу получения материала с новыми свойствами, в частности, с улучшенными физико-механическими характеристиками.

Целью настоящей работы являлось получение композиционного нетканого материала на основе нановолокон из растворов смесей хитозана с полиамидом методом электроформования.

В работе использовали хитозан (ХТЗ) с молекулярной массой 110 кДа и степенью деацетилирования 97 % и полиамид марки ПА 6/66 (ПА). Были приготовлены формовочные растворы ХТЗ/ПА в соотношении 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 (мас%) соответственно. Концентрация хитозана в растворах составляла 2 мас %, в качестве растворителя использовали 75%-ю уксусную кислоту. Нановолокна получали бескапиллярным методом электроформования по технологии «NanoSpider» на установке NS LAB 500 («Elmarco», Чехия).

Получены композитные нановолокна диаметром 200–400 нм (**рис.**). Кроме основных нановолокон присутствуют сверхтонкие нановолокна диаметром 20–30 нм в виде сетки (паутины). Наиболее отчетливо это наблюдалось для образцов, полученных из растворов ХТЗ/ПА с соотношением 50/50 и 60/40. Наличие сверхтонких нановолокон в нетканом материале связано с особенностью электроформования ПА и зависит от химического строения полиамида и условий электроформования [1, 2].



**Электронные микрофотографии (СЭМ) образцов нетканого материала, полученных из растворов смеси хитозана и полиамида с массовым соотношением 50/50 (а), 60/40 (b), 70/30 (с), 80/20 (d)**

### Литература

1. *Nirmala R., Navamathavan R., Kang H.-S., El-Newehy M.H., Kim H.Y.* // *Colloids and Surfaces. B: Biointerfaces*. 2011. V. 83. P. 173–178.
2. *Pant H.R., Bajgai M.P., Yi C., Nirmala R., Nam K.T., Baek W.-il, Kim H.Y.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2010. V. 370. P. 87–94.

# НАНОВОЛОКНА ХИТОЗАНА ИЗ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ УКСУСНОЙ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТ

<sup>1</sup>ООО «Инмед»

<sup>2</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН

М. С. Анферова<sup>1</sup>, А. М. Бочек<sup>2</sup>, Е. Н. Бражникова<sup>1</sup>, Н. М. Забивалова<sup>1</sup>

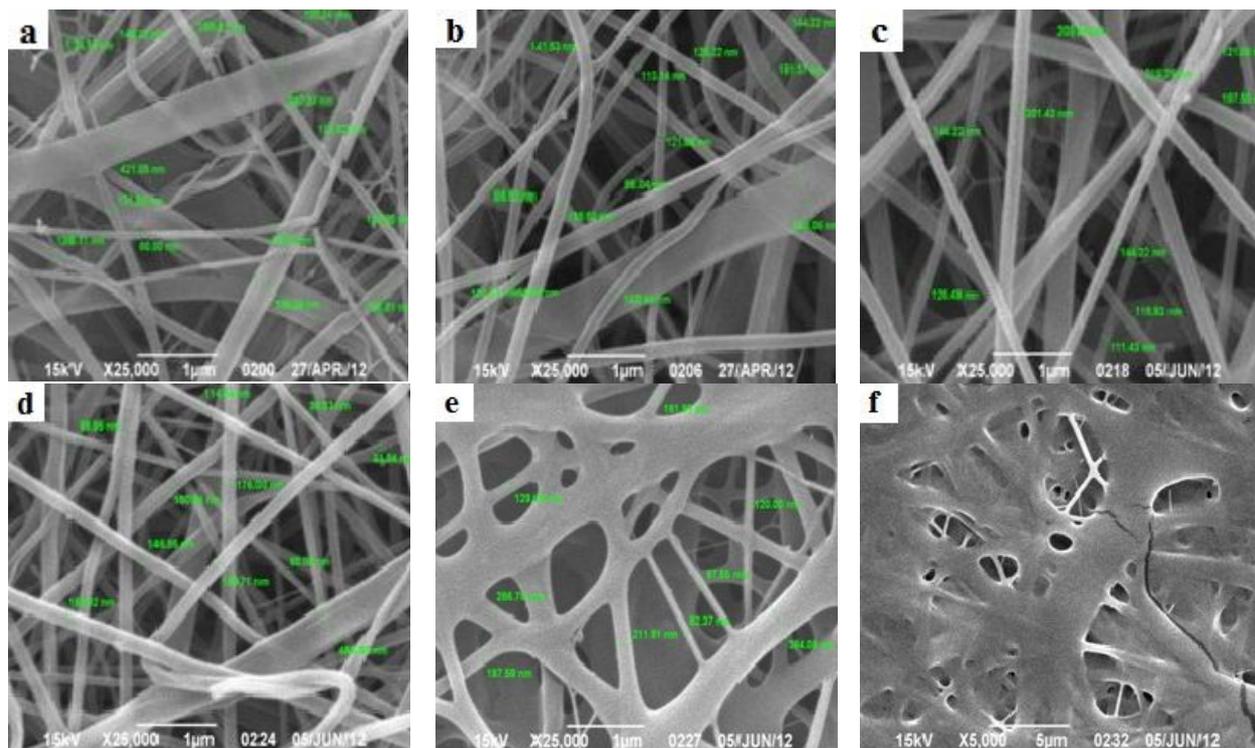
В настоящее время для получения нановолокон хитозана (ХТЗ) методом электроформования в качестве растворителя часто используются водные растворы уксусной кислоты (УК) разной концентрации. Также ХТЗ растворяется в ряде других органических кислот, которые обладают разной растворяющей способностью по отношению к полисахариду и проявляют разную биологическую активность [1, 2]. Представляет научный и практический интерес получение нановолокон ХТЗ из его растворов в смеси органических кислот.

Цель настоящей работы – исследование влияния добавок лимонной кислоты к растворам ХТЗ в уксусной кислоте на морфологию образующихся нановолокон, полученных методом электроформования.

В работе использовали хитозан (ХТЗ) с молекулярной массой 110 кДа и степенью деацетилирования 97 %. В качестве растворителя полисахарида использовали водный раствор УК (75%-й масс.) с различным содержанием ЛК. Концентрация ХТЗ в растворах составляла 2% (масс), соотношение кислот УК/ЛК варьировали от 99.5/0.5 до 91/9, соответственно. Нановолокна получали бескапиллярным методом электроформования по технологии «NanoSpider» на установке NS LAB 500 («Elmarco», Чехия).

Введение ЛК в раствор УК приводит к изменению физико-химических свойств смешанного растворителя и свойств ХТЗ в такой системе (вязкости, поверхностного натяжения, удельной электропроводности и т. п.).

Показано, что введение небольших количеств ЛК (до 2 %) в раствор ХТЗ в УК приводит к ухудшению качества нановолокон (**рис.**): наблюдается образование лент. При дальнейшем повышении содержания ЛК в растворах появляется большее количество дефектов: увеличивается разброс по диаметру волокон, увеличивается число лент, наблюдаются слипшиеся волокна и образование неволоконистой (подобной пленке) структуры.



**Электронные микрофотографии (СЭМ) нановолокон хитозана, полученных при использовании 75% раствора УК (а) и растворов со следующим соотношением УК/ЛК: 99/1 (b), 98/2 (c), 96/4 (d), 95/5(e), 91/9 (f)**

### Литература

1. *Chen P.-H., Hwang Y.-H., Kuo T.-Y., Liu F.-H., Lai J.-Y., Hsieh H.-J.* // *J. of Medical and Biological Engineering*. 2007. V. 27. No 1. P. 23-28.
2. *Romanazzi G., Gabler F.M., Margosan D., Mackey B.E., Smilanick J.L.* // *Phytopathology*. 2009. V. 99. No 9. P. 1028-1036.

# БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ

Институт высокомолекулярных соединений РАН

## Е. Ф. Панарин

Важной задачей современной фармацевтики является поиск новых биологически активных веществ, а также модификация известных лекарственных веществ с целью улучшения их терапевтических свойств.

Одним из подходов, позволяющих решить эти задачи, является наноструктурирование лекарственных веществ с использованием функциональных биосовместимых полимеров. Это создание наноразмерных структур путем формирования полиэлектролитных комплексов полимеров с дифильными ионами БАВ, синтез наночастиц и нанокомпозитов, стабилизированных водорастворимыми полимерами.

Классическими биологически активными ионами являются ионогенные поверхностно активные вещества (ПАВ), которые содержат группу, несущую положительный или отрицательный заряд и гидрофобный радикал. При взаимодействии молекул ионогенных ПАВ с макромолекулами, несущими противоположный заряд, формируются обратимодиссоциирующие комплексы полимер-ПАВ, образующие надмолекулярные наноразмерные структуры с размером частиц 10–100 нм.

В зависимости от химического строения ПАВ и степени заполнения полимерной цепи ионами они могут менять свою морфологию от сферических внутримолекулярных мицелл размером ~20 нм, до псевдоламеллярных ассоциатов, размер которых превышает 50 нм, образованных большим числом (~1000) молекул ПАВ, связанных с макромолекулой. Эти наносистемы проявляют широкий спектр биологической активности – ингибируют или активируют протеолитические ферменты, влияют на проницаемость клеточных мембран, обладают широким спектром антимикробного и противовирусного действия, ускоряют или замедляют процессы роста молодых животных, влияя на процессы белкового, жирового и минерального обмена, и пр. Они послужили основой при создании антисептика катапол и полифункциональных препаратов на его основе.

Формирование в клубках макромолекул и макромолекулярных мицелл, гидрофобных доменов позволяет использовать такие структуры в ка-

честве наноконтейнеров для транспорта гидрофобных БАВ. Это позволяет создавать высокие локальные концентрации БАВ, а также повысить их растворимость в воде и транспорт в клетку. Кроме того, появляется возможность формирования полифункциональных наноструктурированных полимерных систем, когда в их структуру вводятся вещества с разными видами биологической активности.

В такие наноконтейнеры размером 10–150 нм помещаются гидрофобные БАВ. Такой подход был использован при разработке полимерных антисептиков и защитно-стимулирующих композиций для растениеводства. В наноконтейнеры, созданные на основе препарата катапол, вводили фурацилин – антимикробный препарат, недостатком которого является низкая растворимость в воде.

Синтезированная наноструктурированная система оказалась высокоэффективной в отношении большого числа фитопатогенов, вызывающих заболевания картофеля, томатов, редиса, моркови и др. Введение 0,005–0,015 % фурацилина в сформированные наноконтейнеры в 1,5-7 раз повышало антимикробную активность. Выявленное синергетическое действие наноструктурированной полимерной системы обусловлено формированием в ней высоких локальных концентраций БАВ, а также действием ее на различные мишени бактериальной клетки.

Биогенные элементы (серебро, селен, медь, цинк) играют важную роль в функционировании биополимеров, клеточных мембран и разных систем живых организмов. Снижение эффективности антибиотикотерапии вследствие распространения штаммов микроорганизмов, устойчивых к антибиотикам, осложняет решение проблемы борьбы с инфекционными заболеваниями, поэтому в последнее время вновь обратились к использованию старых и созданию новых коллоидных форм серебра. Серебро проявляет широкий спектр антимикробной активности, который обусловлен способностью ионов серебра связываться с различными биополимерами и плазматическими мембранами бактерий, подавлять активность ферментов (ферменты дыхательной цепи, ферменты с дегидрогеназной активностью и др.).

Высок интерес к использованию синтетических водорастворимых полимеров для стабилизации наночастиц серебра. Перспективными для этой цели представляются поли-N-виниламиды. Восстановление ионного

серебра в воде или водно-спиртовой среде, например, в присутствии поли-N-виниламидов приводит к образованию наночастиц металлического серебра с размерами от 2 до 100 нм. Частицы могут быть кристаллическими или аморфными и иметь форму сферы, пирамиды, стержня, пентагона, нанопроволоки. Они эффективно подавляют аэробную, анаэробную, грамположительную и грамотрицательную микрофлору, в том числе устойчивую к антибиотикам.

Таким образом, наноструктурирование биологически активных веществ с помощью полимеров позволяет создавать новые препараты с улучшенными потребительскими свойствами.

## **ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКА И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗА-СЕРЕБРО**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

<sup>2</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

<sup>4</sup> Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия

<sup>5</sup> Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН

**А. М. Михаилиди<sup>1</sup>, Н. Е. Котельникова<sup>2</sup>, А. Л. Шахмин<sup>3</sup>,  
Н. Н. Сапрыкина<sup>2</sup>, Е. П. Ананьева<sup>4</sup>, Ю. В. Мартакова<sup>5</sup>**

Одной из потенциальных областей использования целлюлозных материалов является их применение в качестве матриц для наночастиц. Высокая антимикробная, антигрибковая, противовирусная, противовоспалительная активность наночастиц серебра (НС) явилась стимулом к созданию широкого спектра продуктов, включая раневые повязки, контрацептивы, хирургические инструменты и импланты.

В данном исследовании в качестве матриц для интеркалирования серебра использовали целлюлозные образцы, регенерированные из растворов порошковых целлюлоз различного природного происхождения в ДМАА/LiCl. Особенностью работы явилось применение целлюлозных образцов в виде гидрогелей (ГГ).

Порошковые целлюлозы (ПЦ) были получены из лиственной белевой целлюлозы и льняного волокна. Гидрогели получали методом спонтанного гелирования из растворов лиственной и льняной ПЦ в ДМАА/LiCl.

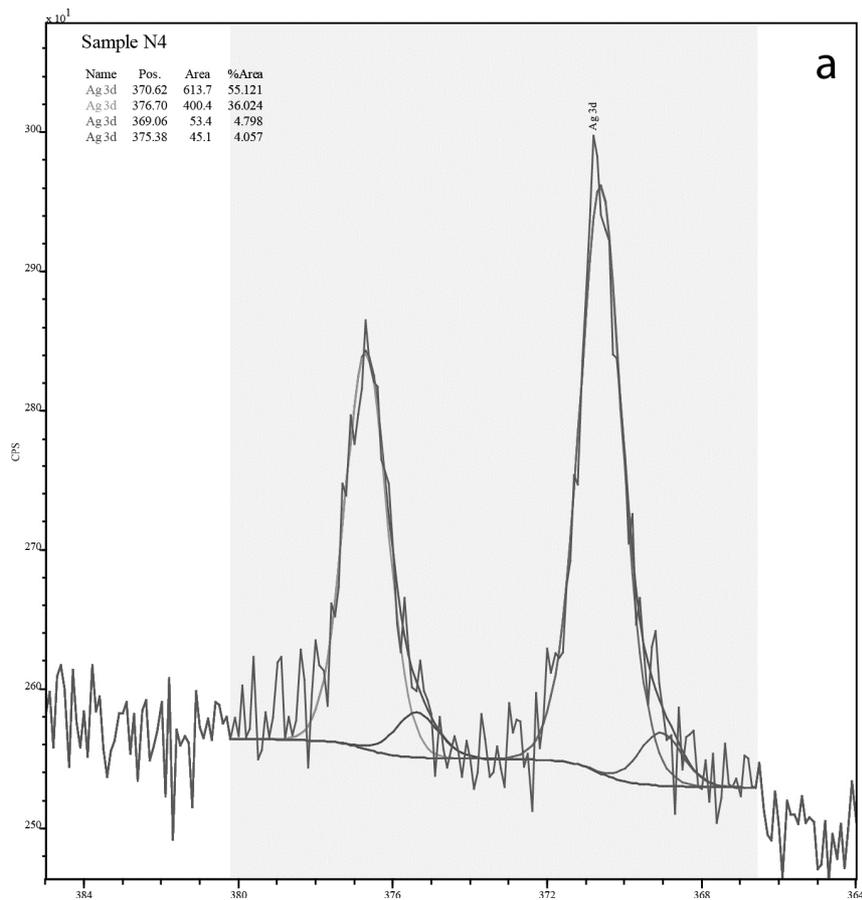
Интеркалирование серебра в образцы ГГ проводили в процессе прямого восстановления ионов серебра в матрице ГГ с помощью восстановителя трехзамещенного лимоннокислого натрия [1], в результате чего были получены композиты целлюлоза-нульвалентное серебро (далее композиты ПЦ–Ag и ГГ–Ag). После интеркалирования серебра ГГ приобретали интенсивный желтый или желто-коричневый цвет.

Образцы в виде ГГ имели высокие величины равновесного содержания воды (РСВ). Образец ГГ из раствора льняной целлюлозы имел РСВ 2500 вес.%, лиственной целлюлозы – 2800 вес. %, т. е. ГГ являются супер-набухшими системами. Сорбционная способность (удельная поверхность (S) по отношению к красителю метиленовому голубому) была также высокой и составляла 5.2–6.0 м<sup>2</sup>/г.

Методом РФА было показано, что кривые интенсивности рентгеновского рассеяния ГГ имеют размытое гало в области  $2\theta$  20°, характерное для воды, и не содержат рефлексов целлюлозной матрицы. Восстановленное серебро расположено на поверхности и в приповерхностном слое, при этом наноразмерные частицы дисперсионно распределены в объеме (метод РФЭС) (**рис. 1**).

Методом СЭМ показано, что размеры НС находятся в области от 5 до 50 нм и имеют гетерогенное распределение по размерам и разнообразную форму – от сферической до звездообразной (**рис. 2**). Это связано с агрегацией НС в кластеры больших размеров (от Ag<sub>11</sub> до Ag<sub>10000</sub>).

Было показано, что нанокompозиты ГГ–Ag проявляют высокую антимикробную активность по отношению к грам-положительным и грам-отрицательным микроорганизмам, при этом ГГ с низкой концентрацией серебра не уступают по положительному бактерицидному эффекту образцам ПЦ–Ag (**табл.**).



**Рисунок 1.** РФЭС спектры линий серебра d 5/2 образца листовенного ГГ (содержание Ag в образце 0.5 ат. %)



**Рисунок 2.** Микрофотография нанокompозита листовенного ГГ-Ag (СЭМ). Светлые частицы на поверхности образца – наночастицы нульвалентного серебра

### Антимикробная активность ПЦ и ГГ, содержащих серебро

Образцы ПЦ и ГГ	Содержание Ag, масс. %	Диаметр зоны задержки роста, мм	
		<i>Staphylococcus aureus 16</i>	<i>Escherichia coli</i>
Лиственная ПЦ-Ag	1.1	12.0±0.8	10.0±0.6
Лиственная ПЦ-Ag	4.4	17.0±0.8	13.0±0.5
ГГ лиственной ПЦ-Ag	0.3	12.0±0.7	11.0±0.6
ГГ лиственной ПЦ-Ag	0.4	13.0±0.8	11.0±0.7

### Литература

1. Kotelnikova N., Bykhovtsova Yu., Mikhailidi A., et al. Solubility of lignocellulose in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. WAXS, <sup>13</sup>C CP/MAS NMR, FTIR and SEM studies of samples regenerated from the solutions // Cellul. Chem. Technol., 2014. V. 48. № 7-8. P. 643-651.

### КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОМ

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН

<sup>2</sup> Военно-медицинская академия имени С. М. Кирова

**Ю. И. Золотова<sup>1</sup>, А. С. Сасина<sup>1</sup>, О. А. Гоглева<sup>1</sup>, В. А. Андреев<sup>2</sup>,  
О. В. Назарова<sup>1</sup>, Т. Н. Некрасова<sup>1</sup>, Н. Н. Сапрыкина<sup>1</sup>, А. К. Хрипунов<sup>1</sup>,  
Е. Ф. Панарин<sup>1</sup>**

Композиты на основе синтетических и природных полимеров, содержащие наночастицы благородных металлов, являются перспективными материалами для применения в технике, медицине биотехнологии. Среди полимеров природного происхождения особое место занимает бактериальная целлюлоза *Glucanacetobacter xylinus* (штамм № 1629 CALU). Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам – большой внутренней поверхности (не менее 500 м<sup>2</sup>/г), высокой степени набухания (соотношение сухой полимер/вода ~ 1/100) и достаточной

механической прочности [1] – она является перспективным материалом для использования в биотехнологии, косметике, текстильной и пищевой промышленности, а также в медицине при создании раневых покрытий, прекурсоров костной ткани и хрящей. Актуальной проблемой при этом остается получение композитов на ее основе с антимикробной активностью.

Серебро давно применяется в качестве действующего вещества в бактерицидных и дезинфицирующих препаратах благодаря широкому спектру противомикробного действия, в том числе в отношении штаммов, устойчивых к антибиотикам. В последние годы внимание исследователей привлекают наночастицы нульвалентного серебра ( $\text{Ag}^0$ ), стабилизированные гомо- или сополимерами (статистическими, блок- или графт-) 2-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ).

В данной работе наночастицы серебра получали восстановлением ионов  $\text{Ag}^+$  в водных растворах в присутствии как статистических сополимеров 2-деокси-2-метакриламида-D-глюкозы (МАГ) с ДМАЭМ, обладающих собственной биологической активностью (иммуномодулирующей, антимикробной, противоопухолевой) [2–4], так и привитых сополимеров поли-ДМАЭМ на полиимид, имеющих структуру щетки. Восстановление ионов серебра происходит при комнатной температуре, естественном освещении и без введения дополнительных восстанавливающих агентов. Для сополимеров МАГ-ДМАЭМ реакция восстановления ионов серебра начинается практически в момент смешения компонентов. В случае привитых к полиимиду цепей поли-ДМАЭМ индукционный период составляет 12–24 ч. Используемые в данной работе водорастворимые сополимеры, в отличие от нейтральных полимеров-стабилизаторов (поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль), являются одновременно и восстановителями ионов серебра, и стабилизаторами образующихся наночастиц.

Синтезированные нанодисперсии  $\text{Ag}^0$  были использованы для приготовления композитов на основе бактериальной целлюлозы различной морфологии – в виде нативной гель-пленки или ее суспензии. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована структура композитов. Оценено влияние химического строения полимеров-стабилизаторов на антимикробные свойства композитов.

## Литература

1. *Chen P.* Modification and Application of Bacterial Celluloses in Polymer Science / P. Chen, S.Y. Cho, H.J.Jin // *Macromolecular Research*. 2010. V. 18. № 4. С. 309-320.
2. *Панарин Е.Ф.* *N*-виниламиды и полимеры на их основе – носители биологически активных веществ // *Изв. А. Сер. Хим.* 2015. № 1. С. 15-23.
3. *Нанокмозиты* серебра на основе (со)полимеров 2-деокси-2-метакриламидо-*D*-глюкозы, *N*-виниламидов и аминоакрилатов /Т.Н. Некрасова [и.др.], ДАН, 2012. Т. 446. № 5. С. 527-529.
4. *Золотова Ю.И.* Полимеры-носители биологически активных веществ на основе сополимеров 2-деокси-2-метакриламидо-*D*-глюкозы с *N,N*-диметил- и *N,N*-диэтиламиноэтилметакрилатами: автореф. дис. ... канд. хим. наук / ИВС РАН. СПб, 2014. 24 с.

## МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ И СЕРЕБРА

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН

**А. П. Морыганов, В. Н. Галашина**

Возросшие требования современных потребителей к качеству, комфортности, экологической безопасности продукции стимулируют развитие производства материалов на основе натуральных и синтетических волокон. Варьирование соотношений целлюлозных, полиэфирных волокон, а также применение новых современных технологий изготовления текстильных полотен обеспечивают создание широкой гаммы изделий с требуемым комплексом гигиенических, функциональных и эксплуатационных свойств. Перспективным направлением повышения инвестиционной привлекательности инновационных материалов является модификация волокон наноразмерными частицами металлов (НЧ).

В условиях роста количества болезнетворных и резистентных к антисептикам микроорганизмов (МО) чрезвычайно важной является проблема придания целлюлозосодержащим медицинским материалам антимикробности, техническим материалам – биозащищенности. Применение для этих целей НЧ меди и серебра обусловлено антибактериальным и лечебным действием их соединений, низкой адаптацией к серебру МО, возможностью усиления антимикробной активности при совместном использовании металлов и более низкой токсичностью НЧ в сравнении с токсичностью их солей. Предложенное инновационное направление основано на создании смешанных частиц, совмещающих в индивидуальной НЧ два биоактивных металла, что может привести к возникновению синергического эффекта. При модификации полимеров это позволит использовать металлы в меньших концентрациях.

В докладе представлены экспериментальные данные о динамике и особенностях формирования моно- и бикомпонентных медь и/или серебросодержащих зольей при варьировании их концентраций в диапазоне  $0,1 \cdot 10^{-2}$ - $2,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Синтез высокодисперсных частиц осуществляли путем химического восстановления катионов в водных растворах их солей. Регулирование размерных характеристик НЧ и их устойчивости к агрегированию и окислению обеспечивали использованием комплексонов - производных фосфоновой кислоты и/или природных высокомолекулярных соединений. В процессе исследований выявлен эффективный прием повышения агрегативной устойчивости зольей, стабилизированных хелантами, заключающийся в обеспечении полимерного «экрана» на частицах металла, достигаемом введением добавок полимеров, на порядок меньших в сравнении с их традиционно применяемыми концентрациями. Реализацией механизмов стабилизации зольей за счет предварительного связывания катионов в металлокомплексы и за счет образования адсорбционных слоев на поверхности металлических частиц получены НЧ преимущественно размером 25-30 нм, стабильные в течение не менее 30 суток.

Представлено обоснование рационального подхода к созданию функционализированных текстильных материалов, основанного, с одной стороны, на сочетании положительных свойств синтезируемых металлических зольей и биологически активных соединений и, с другой стороны, на использовании возможностей изготовления оригинальных структур не-

тканых матриц с варьируемыми в широком диапазоне характеристиками (поверхностной плотностью, воздухопроницаемостью, прочностью и др.). На изучении динамики сорбционно-десорбционных процессов в волокнах различной природы базируется выбор волокнистого состава матриц, обеспечивающий требуемую скорость выхода активных реагентов в физиологически активные среды и прогнозируемый уровень их воздействия на МО.

Формирование высокодисперсных частиц контролировали методами потенциометрии, спектрофотометрически, фотонной корреляционной спектроскопии и сканирующей микроскопии. Результаты проведенных исследований позволили создать серию экологически безопасных препаратов с моно и биметаллическими частицами, синтезированных экономичными методами с применением экологически безопасных соединений. Методом оценки зон задержки тест-культур выявлено эффективное воздействие антимикробных материалов на смесь грибов *Aspergillus niger* и *Penicillium sp.*, на культуры *Candida albicans* и *Staphylococcus*. Показана возможность применения формируемых частиц для защиты хлопко-полиэфирных тканей, содержащих от 33 до 87 % целлюлозных волокон.

При выполнении договора с ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (в рамках гос. контракта с Минпромторгом РФ №11411.1003800.18.019) разработанная серия препаратов «Нанотекс» была успешно апробирована для защиты от микробиологического поражения текстильных материалов технического назначения на основе натуральных и синтетических волокон, используемых в авиационной промышленности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минпромторга РФ (госконтракт № 12411.0816900.19.041, шифр «ЛНМ»); спектральные исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".*

## УГЛЕРОДНЫЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

<sup>1</sup> Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН

**А. Г. Захаров<sup>1</sup>, А. Н. Прусов<sup>1</sup>, С. М. Прусова<sup>1</sup>,  
А. Ю. Базанов<sup>1</sup>, В. К. Иванов<sup>2</sup>**

Использование биополимеров в качестве матрицы-темплата дает возможность для создания углеродных наноматериалов с уникальными оптическими, магнитными, механическими, каталитическими свойствами. Пористые углеродные материалы, модифицированные наноразмерными частицами металлов и их оксидами, представляют большой интерес для использования в качестве катализаторов горения в составе порохов.

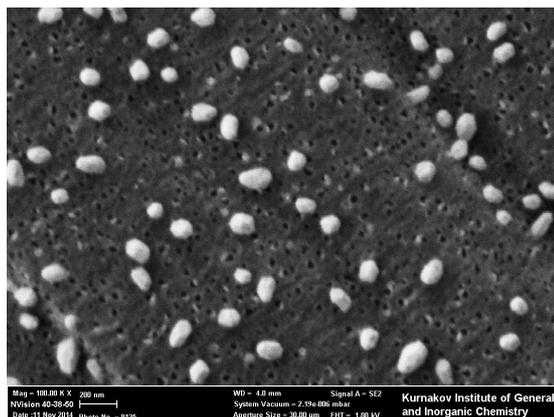
В работе изучены физико-химические превращения модифицированной соединениями меди целлюлозы льна, пеньки, джута в процессе пиролиза с использованием современных физических методов: ИК-спектроскопии, термогравиметрии, рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии.

Пиролиз целлюлозы проведен в программируемом режиме: в токе азота, подаваемого со скоростью 15 см<sup>3</sup>/мин., который обеспечивает горизонтальный кварцевый проточный реактор со скоростью нагрева 10<sup>0</sup>С/мин.

Синтезированы образцы углеродных наноконпозитов Cu<sub>2</sub>O/C из волокнистой и микрокристаллической целлюлозы, модифицированной ацетатом меди. Термогравиметрические данные, ИК-спектры и рентгенограммы наноконпозитов свидетельствуют о практически полном завершении формирования углеродной матрицы при температуре свыше 700<sup>0</sup>С. Выявлены отличительные особенности морфологии углеродной матрицы, полученной из волокнистой и микрокристаллической целлюлозы (**рис. 1, 2**). В результате пиролиза МКЦ получена нанопористая углеродная матрица с размерами пор около 20 нм.



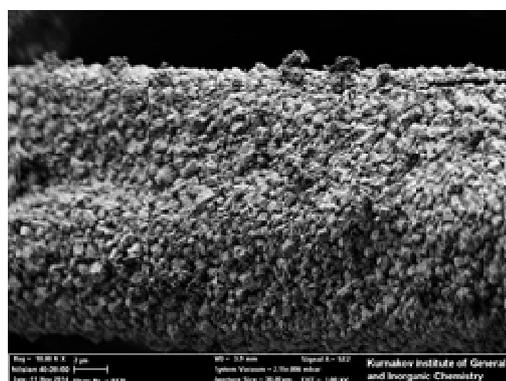
**Рисунок 1.** Углеродный нанокompозит  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ , полученный из волокнистой льняной целлюлозы, модифицированной ацетатом меди



**Рисунок 2.** Углеродный нанокompозит  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{C}$ , полученный из микрокристаллической целлюлозы, модифицированной ацетатом меди

Углеродные нанокompозиты, полученные из волокнистой и микрокристаллической целлюлозы, содержат наночастицы  $\text{Cu}_2\text{O}$  диаметром 80–140 нм с удельной поверхностью наночастиц равной 7–12  $\text{м}^2/\text{г}$ . Большинство наночастиц оксидов меди имеют округлую форму. Появление нитевидных (стержневидных) наночастиц  $\text{Cu}_2\text{O}$  происходит при пиролизе модифицированных образцов целлюлозы, предварительно промытых пропиловым спиртом.

Углеродный нанокompозит, полученный из волокнистой целлюлозы, модифицированной гидроксидом меди, содержит наночастицы  $\text{CuO}$ , средний диаметр которых 800 нм. Удельная поверхность наночастиц  $\text{CuO} \sim 1,2 \text{ м}^2/\text{г}$  (рис. 3).



**Рисунок 3.** Углеродный нанокompозит  $\text{CuO}/\text{C}$

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа П8). Данные рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии получены в центре коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".*

# НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗА И МАТЕРИАЛЫ НА ЕЕ ОСНОВЕ

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН

**А. Г. Захаров, М. И. Воронова**

В процессе биосинтеза в нативной целлюлозе формируются кристаллические области (или кристаллиты), имеющие наноразмеры. Доля кристаллических областей и размеры кристаллитов зависят от происхождения целлюлозы. Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) – это сформированные в процессе биосинтеза кристаллиты целлюлозы, полученные удалением кислотным гидролизом аморфных областей целлюлозы. Частицы НКЦ имеют анизотропную стержнеобразную форму, большой поверхностный заряд (приобретенный в результате гидролиза), высокую механическую прочность. Нанокристаллы целлюлозы вследствие своих уникальных свойств, доступности, биосовместимости и нетоксичности привлекают большое внимание с точки зрения разработки новых материалов с улучшенными эксплуатационными показателями. Использование НКЦ в качестве наполнителя в полимерах позволяет придать материалам новые качества: улучшать их механические свойства, изменять электрические показатели, контролировать влажность, оптические свойства, сорбционные свойства, биоразложение. Анизотропная форма и большой поверхностный заряд вызывают образование хиральной нематической жидкокристаллической фазы в водных дисперсиях НКЦ при относительно низких концентрациях (3–6 % масс). Это свойство создает возможность использования НКЦ в качестве структурного темплата для создания семейства новых материалов, сочетающих мезопористость с регулируемой структурой и управляемыми адсорбционными, спектральными и проводящими свойствами, которые могут быть использованы для хирального распознавания и разделения, стереоспецифического катализа, фотоники и т. д.

В докладе представлены результаты исследований свойств НКЦ из целлюлоз растительного происхождения и бактериальной целлюлозы (БЦ), полученной в различных условиях биосинтеза. Интерес к БЦ в качестве источника получения нанокристаллической целлюлозы обусловлен размерами кристаллитов бактериальной целлюлозы с высоким отношением дли-

ны и ширины, сосуществованием двух полиморфов I $\alpha$  и I $\beta$ , имеющих различную стабильность и реакционную способность, а также возможностью влиять на структуру БЦ выбором различных штаммов бактерий, синтезирующих целлюлозу и условиями культивирования (например, различными добавками в культуральную среду, температурным и кинетическим режимом).

Приведены результаты использования НКЦ в качестве темплата для получения мезопористого кремнезема с регулируемой структурой, и использования НКЦ в качестве наполнителя для получения полимерных композиционных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 15-43-03022-р\_центр\_a). В работе были исследованы образцы гелепленок БЦ, полученные на биологическом факультете Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва. Данные рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, масс-спектрометрии, удельной поверхности образцов получены в центре коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".*

## **ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

**А. М. Смолин<sup>1</sup>, Н. П. Новоселов<sup>1</sup>, Е. Г. Толстопятова<sup>2</sup>, В. В. Кондратьев<sup>2</sup>**

Контролируемая модификация свойств поверхности электродов с целью получения каталитических, сорбционных и других эффектов по отношению к определяемым веществам представляет собой важной и актуальное направление развития электроанализа. Создание структурированных ансамблей наночастиц металлов на поверхности электродов – один из

перспективных путей повышения каталитической активности электродных материалов и улучшения электроаналитических свойств электродов.

В докладе рассматриваются результаты исследований по разработке новых металл-полимерных композитов на основе проводящего полимера поли-3,4-этилендиокситиофена (PEDOT) с включениями наночастиц золота и палладия методами химического синтеза. Методом бестокового осаждения получены композитные пленки поли-3,4-этилендиокситиофена, содержащие металлические кластеры золота и палладия. Изучены электрохимические свойства композитных пленок PEDOT/Pd и PEDOT/Au в растворах, содержащих пероксид водорода и гидразина. Показано, что в растворах фосфатного буфера в области потенциалов  $0,0 \div 0,7$  В восстановление пероксида водорода протекает на частицах палладия и частицах золота. Окисление гидразина протекает с заметным током только на частицах металлического палладия при потенциалах  $-0,2 \div 0,2$  В. Это указывает на каталитический процесс окисления гидразина на палладии, что связано с хорошо выраженным сорбционным взаимодействием молекул гидразина с атомами палладия. Изучены условия электроаналитического определения концентраций пероксида водорода и гидразина на ансамблях наночастиц металлов в полимерной матрице. Определены диапазоны концентраций для детектирования указанных аналитов и пределы их обнаружения в водных растворах вольтамперометрическим методом.

Показано, что использование металл-полимерных нанокомпозитов с включениями металлов, выступающих в роли микро- (нано -) электродов представляет один из путей создания миниатюризированных электродных сенсорных систем.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00984).*

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАЗИНА НА ПЛЕНКАХ  
ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА  
С ВКЛЮЧЕНИЯМИ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

**А. М. Смолин<sup>1</sup>, Н. П. Новоселов<sup>1</sup>, Н. Е. Кондратьева<sup>2</sup>,  
Е. Г. Толстопятова<sup>2</sup>, В. В. Кондратьев<sup>2</sup>**

Гидразин и его производные являются серьезными токсическими веществами, присутствие которых в воде, воздухе и других объектах даже в низких концентрациях опасно для здоровья человека. Поэтому поиск надежных и простых способов детектирования этих химических веществ представляет важную задачу для создания безопасных условий жизнедеятельности. Это особенно актуально в связи с тем, что гидразин и его производные по-прежнему широко используются в сельском хозяйстве, в производстве фотоматериалов, в составе компонентов ракетного топлива, в фармацевтической промышленности.

Одним из способов детектирования гидразина на уровне низких содержаний в воде и воздухе является использование метода вольтмаперометрии и амперометрии на химически модифицированных электродах. Электрохимические сенсоры имеют ряд преимуществ для использования в переносном варианте реализации приборов и использования в полевых условиях для анализа окружающей среды.

Среди электрохимических сенсоров в последнее время особое внимание обращают на создание наноструктурированных электродных материалов, обладающих высокой каталитической активностью к определяемым анализам.

В данной работе представлены результаты исследований гибридных систем с внедрением в проводящий полимер поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT) ультрадисперсных частиц палладия в качестве новых электродных материалов, обладающих каталитическими свойствами по отношению к гидразину. Изучены процессы окисления гидразина на пленках PEDOT/Pd в растворах фосфатного буфера. Показано, что процесс проте-

кает только на частицах металлического палладия при потенциалах  $-0.2 \div 0.2$  В, что указывает на каталитический процесс окисления гидразина на палладии. Это связано с хорошо выраженным сорбционным взаимодействием молекул гидразина с атомами палладия. Изучены условия электроаналитического определения концентрации гидразина на ансамблях наночастиц палладия металлов в полимерной матрице. Определены диапазоны концентраций для детектирования гидразина и пределы их обнаружения в водных растворах вольтамперометрическим методом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-00984).*

## **О ПОЛУЧЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АЛКАНОЛОВ**

<sup>1</sup>Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров  
при Национальном университете Узбекистана

<sup>2</sup>Институт проблем физической химии в Черноголовке РАН

**Н. Р. Вохидова<sup>1</sup>, С. И. Помогайло<sup>2</sup>, С. Ш. Рашидова<sup>1</sup>**

Лиганд-защищенные наночастицы металлов и их оксидов - интенсивно развиваемая в последние годы область нанохимии. Структурная организация таких наноразмерных частиц – серьезнейшая проблема, без решения которой трудно определить и оптимизировать области их практического использования.

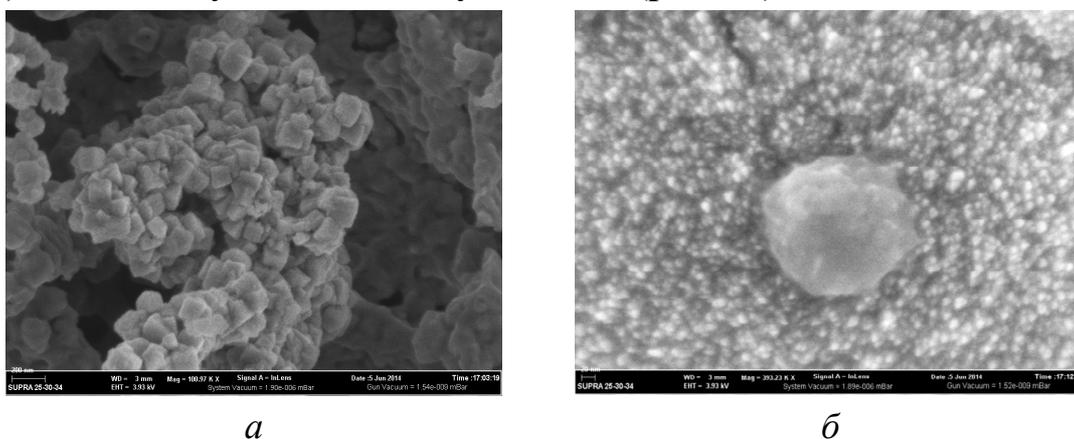
Формирование наноструктур, заключающееся в восстановлении соединений переходных металлов ( $MX_n$ ) в растворах полимеров является приоритетным направлением, так как наличие в системе полимеров предотвращает агрегацию и окисление наночастиц.

Ранее нами получены хитозанстабилизированные наночастицы кобальта и меди в присутствии алифатических алканолов и изучены их биологически активные свойства по отношению к некоторым фитопатогенам [1–3].

Целью настоящей работы является изучение состава и структуры продуктов восстановления ионов  $Co^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  алканолами.

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали водный раствор солей кобальта (II) и меди (II). Их нагревали до кипения, после чего в реакционную смесь добавляли пропанол-2 в соотношении вода:алканол 1:4. Затем выпавший осадок декантировали, промывали деионизированной водой и высушивали до постоянной массы в аэробных условиях при 22 °С. Полученные нанопорошки идентифицированы на электронном микроскопе SUPRA-25-30-34 и РФА-методом (рис. 1, 2).

Результаты сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют, что наноразмерные частицы имеют кубическую форму (кубический шпатель), соответствующий к оксиду кобальта (рис. 1а).

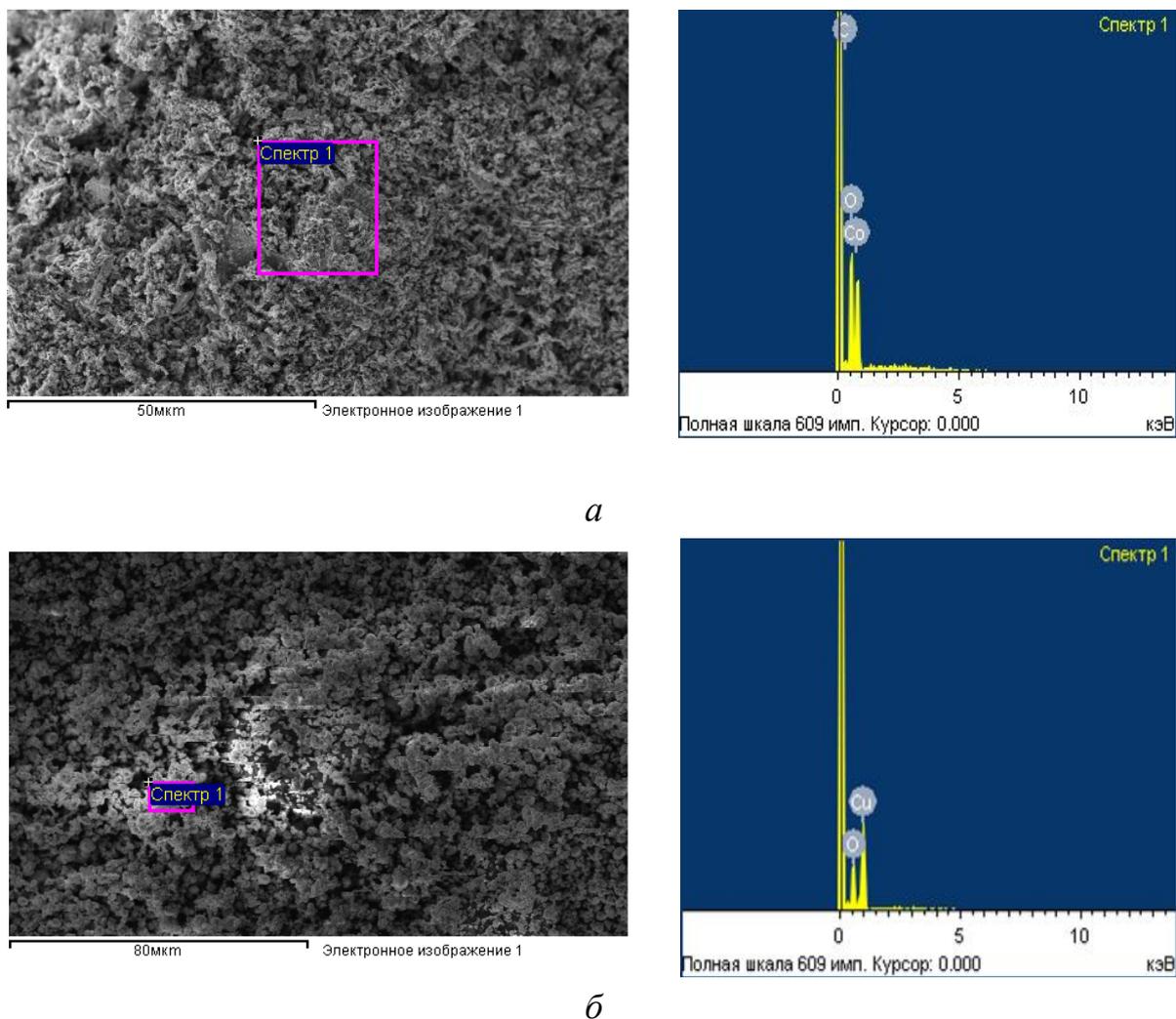


**Рисунок 1.** СЭМ – снимки нанопорошков кобальта (а) и меди (б)  
масштаб: 20 нм

Спектр показывает, что помимо атомов кобальта порошок содержит и атомы кислорода. По элементному анализу нанопорошка установлено, что кобальт и кислород присутствуют в весовом соотношении 26.9:69.03, который соответствует эмпирической формуле –  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$ ). Полученные микрофотографии хорошо согласуются с литературными данными [4].

Также микрофотографии и рентгенофазовые дифрактограммы нанопорошков меди показывают, что порошок представляет собой мелкодисперсные частицы сферической формы. Как видно из рис. 1б, наночастицы на микрофотографиях получаются в виде светящихся точек, а агрегаты – в виде шаров различного диаметра. По спектру и элементному анализу порошка обнаружено, что он содержит Cu и O в весовом соотношении 77.17:22.83, которое соответствует эмпирической формуле –  $\text{CuO}$ .

Как показывают полученные спектры (рис. 2) и расчетные данные, в выбранных условиях синтеза образовавшиеся нестабильные наночастицы кобальта и меди окисляются в присутствии атмосферного кислорода и образуют оксидный слой.



**Рисунок 2.** Электронные изображения и спектры наночастиц оксидов кобальта (а) и меди (б)

Размер наночастиц оценивался по уширению линии с использованием уравнения Шерера [5]. Расчеты свидетельствуют, что наночастицы имеют практически равномерное распределение со средним размером 2÷4 нм, однако, существуют также агрегаты с размером до 100 нм. Изучение морфологий нанопорошков в различных масштабах показывает, что 100 нм агрегаты также образованы из агрегации многочисленных мелких частиц.

Результаты РФА показывают, что на дифрактограмме имеются все соответствующие пики нанопорошка оксида кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) при

2 $\Theta$  = 28.35; 47.2; 56.0; 58.8; 64.9; 69.0; 87.9; 94.75; 99.05 и 106.6, а также для нанопорошка оксида меди (CuO) при 2  $\Theta$  = 35.55; 38.70; 48.80; 53.30; 58.05; 61.55; 66.40; 67.70; 72.45 и 75.10.

Как показывают полученные данные, в выбранных условиях синтеза нестабильные металлические наночастицы окисляются в присутствии атмосферного кислорода, а также происходит их агломерация.

Таким образом, учитывая результаты исследований установлено, что при восстановлении ионов металлов алканолом образуются металлические НЧ, однако, отсутствие в системе стабилизатора, а также высушивание образца в аэробных условиях приводит к окислению и агломерации металлических наночастиц кобальта и меди. Отметим, что стабилизация металлических наночастиц биополимерами является приоритетным методом, как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения.

### Литература

1. Бочек А.М., Вохидова Н.Р., Сапрыкина Н.Н., Ашууров Н.Ш., Югай С.М., Рашидова С.Ш. Свойства растворов смесей хитозана с наночастицами кобальта и композитных пленок на их основе // ВМС. 2015. Серия А. Т. 57. № 4. С. 354-360
2. Вохидова Н.Р., Ашууров Н.Ш., Югай С.М., Рашидова С.Ш. О получении хитозанстабилизированных наночастиц кобальта // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. 2013. № 5. С. 50.
3. Vokhidova N.R., Sattarov M.E., Kareva N.D., Rashidova S.Sh. Fungicide Features of the Nanosystems of Silkworm (*Bombyx mori*) Chitosan with Copper Ions // Microbiology. 2014. Vol. 83. № 6. P. 751–753.
4. Jiang Xiao-hong, Wang Rui-qing, Wei Wen-xian, Lu Lu-de, Чуйко С.В. Синтез, морфология и каталитические свойства наночастиц кобальта // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11. № 3. С. 315-321.
5. Губин Г.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. 74 (6). С. 539-574.

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ В ПОРОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ ПЕРФТОРСУЛЬФОНОВОЙ МЕМБРАНЫ *NAFION*

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена

**В. Н. Пак, К. А. Гавронская, Е. Н. Бражникова, А. А. Курова**

Перфторсульфоновые мембраны (ПФСМ), обладающие наноразмерными каналами и полостями, могут быть использованы в качестве носителей для получения и стабилизации в них широкого круга гостевых веществ. Прозрачность ПФСМ в широком диапазоне длин волн определяет особый интерес к оптическим свойствам нанокompозитов на их основе. В роли гостевых могут быть использованы вещества различной природы. Доступность порового пространства мембран для жидкостей и газов позволяет использовать различные варианты модифицирования для получения широкого круга соединений в капсулированном наноразмерном состоянии. Так, представляется возможным распределить на внутренней поверхности ПФСМ ансамбли кластеров и монослои веществ, обладающих свойствами, отличающими их от макроскопических аналогов.

В докладе на ряде избранных систем ПФСМ/вещество показано разнообразие проявлений размерно-зависимых оптических свойств. В их числе:

- особенности роста, формы серебра и сенсibilизированная пиреном фотолюминесценция;
- полимеризация и фотохромизм молибдатных ионов;
- размерные зависимости спектров поглощения и люминесценции наночастиц сульфида кадмия;
- люминесценция  $\beta$ -дикетонатных комплексов европия(III) в ПФСМ; особенности тушения; необычное явление активация свечения капиллярно-конденсированной водой
- специфика люминесценции фрагментированных форм оснований Шиффа;
- особенности распределения энергии возбуждения люминесценции между катионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , закрепленными в ПФСМ;
- оптические свойства индикаторов кислотности в ПФСМ; разнообразие форм и цветовых переходов;

- особенности состояния и флуоресценция молекулярно фрагментированных форм антрацена и пирена; фотодимеризация и люминесценция эксимеров;
- адсорбция, протонирование и флуоресценция адсорбированного бензола.

# СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ХИМИИ И ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

## ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ НА ОСНОВЕ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЯ

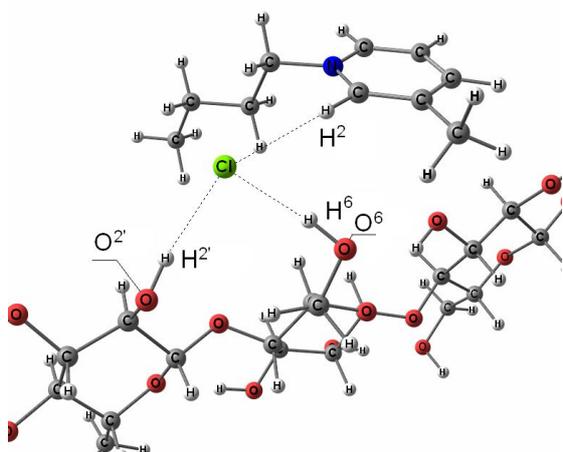
Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**Е. С. Сашина, Д. А. Каширский, К. Н. Бусыгин**

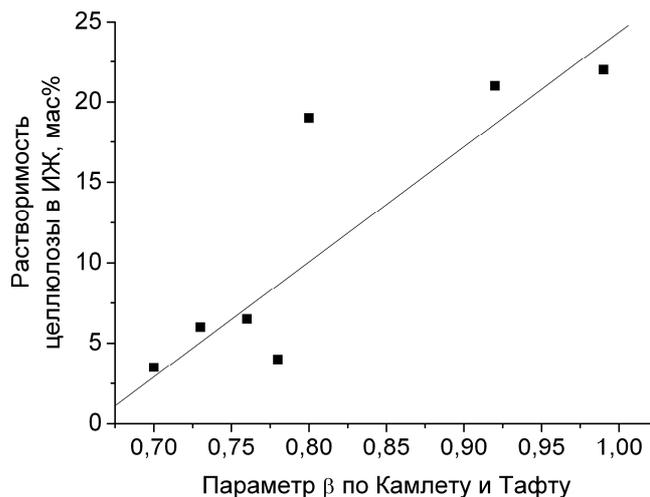
В настоящее время активно исследуются ионные жидкости (ИЖ), представляющие собой органические соли с температурой плавления до 100 °С и состоящие в расплавленном состоянии только из ионов. Главная особенность ИЖ состоит в возможности модификации физико-химических свойств при изменении их строения (природы аниона и катиона, количества и вида заместителей) вследствие чего расширяется область их применения. Среди важнейших практик применения ИЖ зарекомендовали себя в качестве растворителей природных полимеров – целлюлозы, хитозана, хитина, фиброина и кератина. Однако среди широкого разнообразия пар катион-анион, составляющих ИЖ, далеко не все из них способны растворить природный полимер. Известно, что ИЖ только на основе азотсодержащих катионов имидазолия, аммония и пиридиния подходят для этих целей [1-2], при этом соли пиридиния могут оказаться самыми эффективными [3-4]. Вид аниона в процессе растворения также играет важнейшую роль [5]. Поэтому важно избрать эффективную стратегию рационального дизайна ИЖ, которая позволяет целенаправленно подбирать растворители с необходимыми свойствами. Она может базироваться на исследованиях влияния геометрического строения на физико-химические свойства, включать этапы компьютерного моделирования и использования различных расчетных и экспериментальных параметров (моделей сольватации, QSPR).

Целью настоящей работы является выявление особенностей сольватации целлюлозы в ИЖ на основе катиона 1-бутил-3-метилпиридиния ( $[C_4MPy]^+$ ) со следующими анионами: хлорид ( $Cl^-$ ), бромид ( $Br^-$ ) и ацетат ( $[OAc]^-$ ). В работе использовались методы спектроскопии  $^1H$ -ЯМР; спектрофотометрии (определение параметра основности  $\beta$  по Камлету-Тафту) и квантово-химические расчеты на уровне DFT:B3LYP/6-311+G(d,p), в расчетах моделью целлюлозы служила целлотетраоза (Cell), ИЖ – соответствующие пары катион-анион.

По результатам квантово-химических расчетов найдены наиболее оптимальные геометрии комплексов Cell с ионными парами – это модели, в которых анионы ИЖ взаимодействуют с первичными и вторичными гидроксильными группами целлотетраозы и остаются ассоциированными с катионами, межатомные расстояния и углы удовлетворяют критериям водородной связи [6]. Для примера на **рис. 1** представлен комплекс «Cell –  $[C_4MPy]Cl$ ». Расстояния от анионов до атомов водорода первичного гидроксила  $O^6-H^6$  составили от 1.7 до 2.4 Å, до атомов водорода вторичного гидроксила  $O^{2'}-H^{2'}$  – 1.7–2.7 Å, увеличиваясь в ряду  $[C_4MPy][OAc]$ ,  $[C_4MPy]Cl$  и  $[C_4MPy]Br$ . В этом ряду также увеличиваются расстояния между катионом и анионом относительно ранее рассчитанных ионных пар ( $H^2...X$ , где  $X$  = анион), что находит подтверждение в сильнополюсном химическом сдвиге спектра раствора целлюлозы в ИЖ ( $CDCl_3$ ,  $\Delta\delta = -0.060$  м.д. для атома  $H^2$  у  $[C_4MPy]Cl$  [7]). Анализ  $^1H$ -ЯМР-спектров растворов целлюлозы в ИЖ (в  $DMCO-d_6$ ) подтверждает образование водородных связей растворителя со вторичными гидроксильными группами природного полимера ( $X^-...H^{2'}O^{2'}$ ), судить о взаимодействии первичного гидроксила по этим результатам трудно, поскольку пики первичных гидроксильных групп от атома  $C^6$  целлюлозы перекрываются другими пиками, в том числе пиком метиленовой группы ( $-CH_2-$ ) бутильного заместителя ИЖ [6]. Способность ИЖ сольватировать природный полимер может быть количественно охарактеризована параметром  $\beta$  Камлета-Тафта, при этом значения основности согласуются с растворяющей способностью ИЖ (**рис. 2**) и подтверждают механизм сольватации целлюлозы.



**Рисунок 1.** Оптимизированный комплекс «Cell – [C<sub>4</sub>MPy]Cl»



**Рисунок 2.** Взаимосвязь между параметром основности  $\beta$  и растворяющей способностью ИЖ

### Литература

1. Heinze T., Schwikal K., Barthel S. Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization // *Macromol. Biosci.* 2005. № 5. P. 520-525.
2. Basa M.L.T.N. Ionic liquids: solvation characteristics and cellulose dissolution (Academic dissertation, The University of Toledo). 2010. 179 p.
3. Сашина Е.С., Каширский Д.А., Заборский М., Янковский С. Синтез и растворяющая способность ионных жидкостей на основе 1-алкил-3-метилпиридиния // *Ж. общ. хим.* 2012. Т. 82. № 12. С. 2040–2045.
4. Sashina E.S., Kashirskii D.A. Pyridinium-based ionic liquids – application for cellulose processing. In book: “Ionic liquids – current state of the art”. – Edited by S. Handy – InTech., 2015. P. 389–417.
5. de Oliveira H.F.N., Rinaldi R. Understanding cellulose dissolution: energetics of interactions of ionic liquids and cellobiose revealed by solution microcalorimetry // *ChemSusChem.* 2015. Т. 8. № 9. P. 1577–1584.
6. Sashina E.S., Kashirskii D.A., Busygin K.N. Dissolution of cellulose with pyridinium-based ionic liquids: effect of chemical structure and interaction mechanism // *Cel. Chem. Technol.* 2015 (accepted for publication).
7. Сашина Е.С., Каширский Д.А., Янковский С. Особенности строения ионных жидкостей на основе 1-алкил-3-метилпиридиния и механизм

их взаимодействия с целлюлозой по данным метода  $^1\text{H}$ -ЯМР // Хим. волокна. 2013. № 5. С. 9–14.

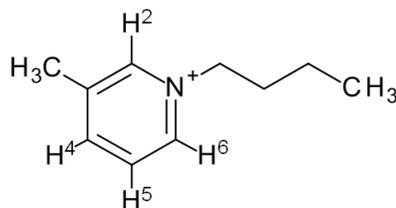
*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (задание № 2014/186).*

## АНАЛИЗ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ ИОНАМИ В СТРУКТУРЕ ГАЛОГЕНИДОВ 1-АЛКИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЯ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

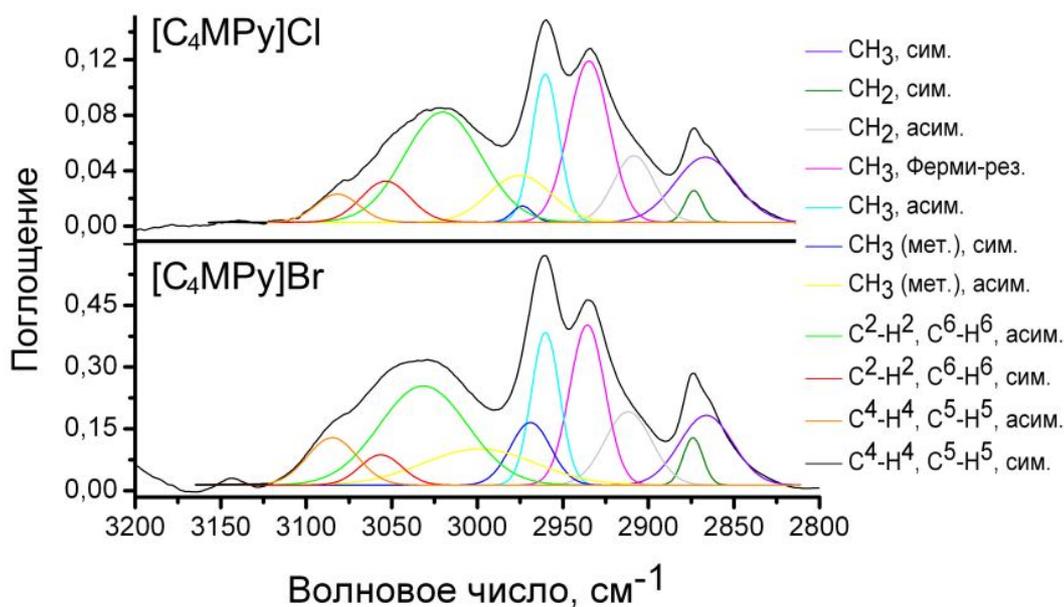
Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**Е. С. Сашина, Д. А. Каширский, Т. В. Артамонова, Л. В. Мызников**

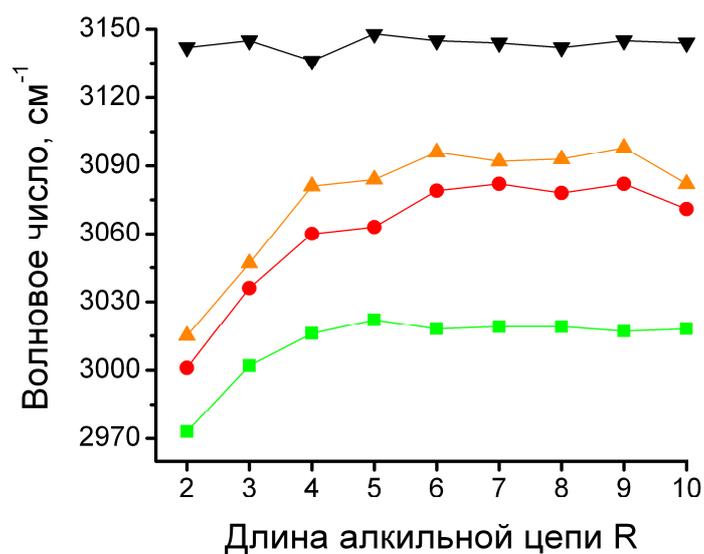
Ионные жидкости (ИЖ) в химическом отношении представляют собой взаимодействующие между собой объемные органические катионы и анионы. Их строение определяет важнейшие физико-химические свойства: температуры фазовых переходов, плотность, вязкость, полярность и растворяющую способность. Смена аниона или изменение характера заместителей катиона приводит к существенным изменениям этих свойств. ИЖ на основе галогенидов (Hal) 1-алкил-3-метилпиридиния оказались эффективными растворителями целлюлозы [1-2], однако их строение изучено плохо. Потому целью работы стало исследование специфических взаимодействий между ионами с использованием методов ИК- и КР-Фурье спектроскопии, и сопоставление этих данных с физико-химическими свойствами ИЖ. Для этого осуществлен расчет теоретического ИК спектра катиона  $[\text{C}_4\text{MPy}]^+$  на уровне DFT:B3LYP/6-311+G(d,p) и получены экспериментальные ИК-Фурье спектры  $[\text{C}_4\text{MPy}]\text{Cl}$  и  $[\text{C}_4\text{MPy}]\text{Br}$  [3] с общей структурой катиона:



Наиболее информативной областью спектров ИК-Фурье являются пики валентных колебаний групп С–Н, которые были разложены на Гауссовы кривые, как показано на **рис. 1** (ориентиром для их разложения послужила 4-я производная спектра). При интерпретации пиков использованы как литературные данные для ИЖ на основе 1-алкил-3-метилимидазолия, так и расчетный спектр катиона. Области спектра от 2800 до 3000 см<sup>-1</sup> соответствуют периодические растяжения групп СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub> бутильного и метильного заместителей катиона, в том числе Ферми-резонанс. Частоты этих колебаний практически не зависят от вида NaI-аниона, что указывает на отсутствие специфических взаимодействий между алкильными заместителями и анионом. Напротив, пики с волновыми числами выше 3000 см<sup>-1</sup> (колебаниям групп С–Н пиридиниевого кольца) для двух ИЖ отличны. Так, у [C<sub>4</sub>MРy]Br волновые числа антисимметричных колебаний групп С<sup>2</sup>–Н<sup>2</sup> и С<sup>6</sup>–Н<sup>6</sup> выше, чем у [C<sub>4</sub>MРy]Cl. Этот факт указывает на более слабое взаимодействие Br-аниона с кольцом по сравнению с Cl-анионом и кольцом, и объясняет разницу в температурах плавления двух ИЖ [4]. Для анализа влияния алкильного заместителя (с R = C<sub>2</sub> – C<sub>10</sub>) получены 4-е производные КР-Фурье спектров. Как видно из **рис. 2**, смещение положения полос поглощения при удлинении алкильного заместителя в сторону бóльших значений волновых чисел более всего заметно до длины R = C<sub>4</sub> – C<sub>6</sub> катиона ИЖ. Последующее удлинение цепи катиона практически не приводит к смещению волновых чисел связей кольца пиридиния и, следовательно, имеет место постепенное затухание влияния катиона. Интересно отметить, что длина алкильного заместителя практически не влияет на полосы симметричных колебаний групп С<sup>4</sup>–Н<sup>4</sup> и С<sup>5</sup>–Н<sup>5</sup> при кольце пиридиния, что объясняется относительно более слабым взаимодействием аниона с катионом вблизи атомов Н<sup>4</sup> и Н<sup>5</sup>.



**Рисунок 1.** Разложенные на Гауссовы пики фрагменты ИК-Фурье спектров  $[C_4MPy]Cl$  и  $[C_4MPy]Br$  в области валентных колебаний групп С–Н



**Рисунок 2.** Влияние длины алкильной цепи на валентные колебания групп С Н кольца пиридиния из спектров КР-Фурье ИЖ  $[C_nMPy]Cl$  ( $n = 2, \dots, 10$ )

### Литература

1. Heinze T., Schwikal K., Barthel S. Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization // *Macromol. Biosci.*, 2005. № 5. P. 520–525.

2. Сашина Е.С., Каширский Д.А., Заборский М, Янковский С. Синтез и растворяющая способность ионных жидкостей на основе 1-алкил-3-метилпиридиния // Ж. общ. хим., 2012. Т. 82. № 12. С. 2040–2045.

3. Сашина Е.С., Каширский Д.А., Артамонова Т.В., Мызников Л.В. Применение методов колебательной спектроскопии в исследовании структурных особенностей галогенидов 1-алкил-3-метилпиридиния // Химические волокна, 2015. № 3. С. 38–43.

4. Sashina E.S., Kashirskii D.A., Janowska G., Zaborski M. Thermal properties of 1-alkyl-3-methylpyridinium halide-based ionic liquids // Thermochem. Acta, 2013. Т. 568. Р. 185–188.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (задание № 2014/186).*

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОСПАЕЧНЫХ РАССАСЫВАЮЩИХСЯ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**А. В. Полянский, В. Е. Немилев, В. А. Жуковский**

Наиболее частой причиной ограничения моторной функции кишечника и способности его смещаться относительно других органов являются спайки брюшной полости, что сопряжено с развитием острой спаечной кишечной непроходимости. Частота образования спаек варьирует от 67 до 93 % после хирургических абдоминальных операций и составляет почти 97 % после открытых гинекологических вмешательств.

Среди многообразия предлагаемых методов профилактики спаечной болезни наиболее высокими эффектами обладают барьерные средства, разобщающие раневые поверхности и препятствующие склеиванию их фибрином, в частности пленки из биодеструктурируемых полимеров.

Целью работы являлось получение и исследование пленок на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), которые предполагается использовать в медицинской практике в качестве противоспаечного средства.

Изучены нерастворимые в воде пленки на основе КМЦ, для продления сроков рассасывания которых использовались в различном соотношении сшивающие агенты – глутаровая, салициловая и аминокaproновая кислоты. Полученные пленки, высушенные при комнатной температуре, подвергали термообработке при 100–120 °С в течение 60–360 мин.

Выявлено влияние количества карбоксильных групп КМЦ в Н-форме на степень набухания модифицированных пленок КМЦ.

Установлены закономерности изменения количества карбоксильных групп в КМЦ от продолжительности и температуры термообработки путем определения сорбционной емкости по ацетату меди.

Исследована кинетика набухания и степень сшивки пленок в зависимости от условий термообработки.

## **ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров

**И. И. Осовская, А. Л. Ковжина, Т. С. Марченко, Л. Р. Трегелева**

В последние годы отечественная промышленность все большее внимание уделяет водно-дисперсионным краскам [1–3]. Их потребление в стране по оценкам специалистов составляет 15–20 % от суммарного использования лакокрасочных материалов. Широкое внедрение водно-дисперсионных лакокрасочных материалов стало возможным благодаря существенному улучшению качества покрытий из лакокрасочных материалов на основе водно-дисперсионных пленкообразователей. Для получения покрытий, отвечающих определенным требованиям, пленкообразователь может быть использован самостоятельно или в комбинации с добавками пигментов, наполнителей, пластификаторов и другими добавками, в зависимости от условий их использования, экономической и экологической целесообразности. Увеличение относительной молекулярной массы пленко-

образующего полимера улучшает эластичность полимерной пленки, твердость и устойчивость к деформации, но одновременно способствует чрезмерному увеличению вязкости раствора. Как известно, далеко не все дисперсии синтетических полимеров при высушивании на воздухе при комнатной температуре способны формировать сплошные гомогенные латексные пленки. Такой способностью обладают лишь дисперсии, полимер которых находится в высокоэластическом или в вязкотекучем состоянии, то есть пленкообразование возможно при температуре около или выше температуры стеклования полимера. В данной работе в качестве пленкообразующих полимеров исследованы «Амбергум» – модифицированный эфир целлюлозы и гуммиарабик - природная смола, выделяемая различными видами акаций, единственная из всех природных смол, растворяющаяся в воде. Некоторыми исследователями высказывается соображение, что пленкообразование зависит от типа полимера, его химического состава, однако, в большинстве работ, отмечается влияние на процесс пленкообразования коллоидных и реологических свойств. В работе на приборе Дю-Нуи методом отрыва кольца измерено поверхностное натяжение исследуемых растворов полимеров и показано отсутствие поверхностной активности водных растворов амбергума, в связи с этим для улучшения адгезионной способности в рецептуру краски целесообразно введение поверхностно-активного вещества в присутствии пеногасителя. Получение пленок из растворов полимеров показало хорошие пленкообразующие свойства амбергума, не уступающие используемому дорогостоящему гуммиарабику.

Таким образом, в работе показана возможность использования амбергум 1221 в качестве пленкообразователя водных красок для художественного творчества; показана экономическая целесообразность замены гуммиарабика на амбергум 1221.

### Литература

1. *Краски, покрытия и растворители* / Д. Стойкс, В. Фрейтаг (ред.), пер. с англ. под редакцией Э.Ф. Ицко. Профессия, 2007. 528 с.
2. *Полимерные пленки* / Е.М. Абдель-Бари (ред.), пер. с англ. под ред. Г. Е. Зайкова. – СПб.: Профессия, 2005. 352 с.
3. *Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, применение* / К.Р. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. – СПб: Профессия, 2004. 240 с.

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ЛЕГКОЙ ОТБЕЛКИ СУЛЬФАТНОЙ ЛИСТВЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров

<sup>2</sup>ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт  
целлюлозно-бумажной промышленности»

**И. И. Осовская<sup>1</sup>, В. С. Байкова<sup>1</sup>, М. С. Журавлева<sup>1</sup>, А. И. Белякова<sup>1</sup>,  
А. В. Авакумова<sup>2</sup>**

За последние годы технологические схемы отбеливания сульфатной целлюлозы неоднократно усовершенствовались с учетом возрастающих требований охраны окружающей среды. Большинство предприятий в мире перешли на технологию отбеливания ECF (отбеливание без элементарного хлора), увеличивается доля товарной целлюлозы, выпускаемой по технологии TCF (бесхлорная отбеливание) [1]. В настоящее время предприятия работают над проблемой снижения расхода диоксида хлора, т.е. технология ECF модифицируется с точки зрения перехода на легкую отбеливание ECF (ECF Light).

Целью данной работы является разработка технологической схемы ECF Light отбеливания сульфатной лиственной целлюлозы. Актуальность проблемы обусловлена стремлением снизить отрицательное влияние отбеливающих реагентов и улучшением качества целлюлозы. Новым в работе является совершенствование схемы отбеливания сульфатной лиственной целлюлозы. Характеристика целлюлозы получена комплексом физико-химических методов: вискозиметрическим для оценки влияния различных ступеней отбеливания на вязкость целлюлозы; погрешность измерений – 3,0 %; растворимости целлюлозы в водных растворах гидроксида натрия и определения количества водорастворимых фракций; погрешность измерений – 3,0 %; фотометрическим для определения уровня белизны целлюлозы, погрешность измерений – 0,1 %. Для характеристики гидрофильных свойств целлюлозы применили статический метод сорбции паров воды при различных  $P/P_0$ , относительная погрешность измерений – 5,0 %, и калориметрический метод измерения теплот смачивания. Объектом исследования служили промышленные образцы сульфатной небеленой целлюлозы из лиственных

пород древесины. Получены следующие характеристики целлюлозы: содержание  $\alpha$ -целлюлозы – 87,6 масс. %, вязкость 1 %-го медно-аммиачного раствора целлюлозы – 65 мПа·с, массовая доля смол и жиров – 0,38 масс. %, белизна – 55,2 % ISO, растворимость в 10 %-ном растворе NaOH – 12,6 масс. %, содержание фракций, экстрагируемых водой ( $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) – 1,5 масс. %. В работе были проведены предварительные исследования для оптимизации условий обработки озоном и диоксидом хлора. Выработаны оптимальные условия озонирования: концентрация массы – 40 %, температура 60  $^{\circ}\text{C}$ , pH 2,5. Обработка диоксидом хлора осуществлялась при концентрации массы – 10%, температуре 70  $^{\circ}\text{C}$ , pH 4,2. Измерение вязкости до и после обработки указанными реагентами выполнено вискозиметрическим методом; растворитель – медно-аммиачный комплекс, температура 25  $^{\circ}\text{C}$ . Экспериментально показано снижение вязкости целлюлозы после обработки озоном на 9,8 масс. %, в то время как обработка диоксидом хлора снижает вязкость на 5,2 масс. %. К таким же выводам приводят измерение растворимости целлюлозы в 10 %-м NaOH и измерение количества водорастворимых фракций при 95  $^{\circ}\text{C}$ .

При получении бумаги гидрофильность целлюлозы является одной из важных характеристик целлюлозы [2]. Как показали экспериментальные данные после каждой ступени отбеливания сорбция паров воды несколько снижается. Наибольшее снижение гидрофильных свойств целлюлозы наблюдается после озонирования. Это связано с частичным растворением аморфной фазы при озонировании в кислой среде и с дополнительной рекристаллизацией при гидролизе. В работе показано снижение суммарного расхода отбеливающих реагентов при замене второй ступени отбеливания диоксидом хлора на ступень озонирования. Использование ступени озонирования позволяет снизить расход диоксида хлора на 7 кг на тонну целлюлозы. При этом уровень белизны соответствует мировым стандартам (89,5 % ISO), а содержание хлорорганических соединений АОХ в сточных водах снизилось на 30 % и составляет 0,21 кг/т. ц. и не превышает действующие нормативы.

#### *Заключение*

Разработана схема отбеливания сульфатной лиственной целлюлозы со ступенью озонирования при невысоком расходе диоксида хлора и получены физико-химические характеристики целлюлозы. Эффективная делигнификация при совместном использовании озона и диоксида хлора, позво-

ляет сократить расходы на отбеливающие реагенты. Другим важным преимуществом совместного использования диоксида хлора и озона является уменьшение загрязненности сточных вод.

### **Литература**

1. *Мандре Ю. Г., Аким Э. Л.* Вступление России в ВТО и проблемы водосбережения на целлюлозно-бумажных предприятиях // *Целлюлоза. Бумага. Картон.* 2012. № 3. С. 66–71.
2. *Осовская И.И., Авакумова А.В., Полторацкий Г.М.* Исследование влияния ксиланазных ферментов на свойства сульфатной лиственной целлюлозы // *Известия ВУЗ. Технология легкой промышленности.* 2012. Т. 17. № 3. С. 88–90.

## **НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ БИО-РЕФАЙНИНГА ДРЕВЕСИНЫ С УЧЕТОМ СПЕЦИФИКИ СОСТАВА И КАПИЛЛЯРНО- ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ДРЕВЕСИНЫ КАК ПУТЬ СОЗДАНИЯ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРИМОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров

**Э. Л. Аким**

Био-рефайнинг – это комплексная глубокая химическая переработка древесины с превращением ее основных компонентов в товарные продукты с высокой добавленной стоимостью (как многотоннажные, так и малотоннажные). Био-рефайнинг рассматривают как современное направление развития мирового лесного комплекса, одно из важнейших направлений как Европейской, так и Российской Лесной Технологической платформы. При реализации принципов био-рефайнинга осуществляется перевод целлюлозно-бумажных предприятий, ориентированных на выпуск ограниченного набора продуктов в интегрированные многопрофильные предприятия, с широким спектром выпускаемой продукции.

На примере лиственницы и осины рассмотрено влияние специфики состава и капиллярно-пористой структуры древесины при создании инновационных технологий ее переработки. Теоретическим фундаментом для разработки научных основ био-рефайнинга и создания на их основе инновационных технологий послужили работы нашей школы по структурной физикохимии целлюлозы, по расстекловыванию и застекловыванию аморфных областей целлюлозы и роли релаксационного состояния аморфных областей при осуществлении целлюлозных процессов. Эти идеи были обобщены в 1971 году в моей докторской диссертации, достаточно широко были опубликованы и у нас в стране, и за рубежом – в США, а затем и в Японии, где крупнейший ученый-полимерщик, профессор Ичиро Сакурада перевел и опубликовал в Японии мои статьи, предпослав им теплые слова.

Смысл концепции заключается в том, что явления, происходящие при переводе аморфных областей целлюлозы из стеклообразного в высокоэластическое состояние (при расстекловывании), создают условия для резкого ускорения всех химических процессов, физико-химических процессов, механохимических процессов. При расстекловывании происходит повышение сегментальной подвижности, увеличение свободного объема и появление функциональных групп, не вовлеченных в физические и водородные связи. Это то, на чем строятся все химические реакции в живых существах, вышедших на сушу из мирового океана (т. е. испытывающих на себе силу тяжести). Для целлюлозы температура стеклования сухой целлюлозы на воздухе – это 220 °С, в воде она снижается до –20 °С, поэтому целлюлоза рождается в растительных тканях в высокоэластическом состоянии, выделяется из древесной щепы в высокоэластическом состоянии, и, только при сушке бумажного полотна или товарной целлюлозы, происходит ее застекловывание — перевод из высокоэластического в стеклообразное состояние.

Особое внимание к древесине лиственницы обусловлено в настоящее время не только её большими запасами на территории нашей страны, но и специфическими особенностями её физико-химических свойств и компонентным составом. Прежде всего, тем, что в древесине лиственницы гемицеллюлозы представлены водорастворимым полисахаридом – арабиногалактаном (АГ), содержание которого колеблется от 7 до 30 %. Промышленное освоение огромных запасов лиственницы в Сибири и Дальнем Во-

стоке тормозилось из-за отсутствия методов комплексной переработки древесины (включая отходы, в частности, опилки).

В рамках Проекта «Лиственница» нашими исследованиями установлено, что арабиногалактан содержится в лиственнице не в чистом виде, а в виде находящегося в жидком состоянии аква-комплекса «арабиногалактан – вода». Этот комплекс локализован в капиллярно-пористой структуре древесины, прежде всего, в больших полостях трахеид ранней древесины. Такая специфика позволяет при био-рефайнинге удалять – экстрагировать АГ перед варкой целлюлозы без изменения его полимерной природы и химического состава. Это позволяет производить его экстракцию в более мягких условиях, чем при основной варке. В итоге были разработаны технологии переработки древесины, позволяющие нивелировать различия в свойствах различных хвойных пород, используя при этом уже имеющееся серийное оборудование. Основным технологическим нововведением стала предварительная обработка лиственничной (или смешанной) щепы чёрным щелоком, позволяющая экстрагировать арабиногалактан и далее использовать его по назначению, как перспективное сырьё для крупно- и малотоннажных продуктов.

Иной химический состав и капиллярно-пористая структура у древесины осины. Для извлечения ее гемицеллюлоз, локализованных в твердом виде в клеточных стенках волокон древесины, перед варкой они должны быть деструктурированы – гидролизваны.

Такие различия в специфике состава и структуры древесины лиственницы и осины использованы нами при создании инновационных технологий их переработки.

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ КОМПРЕССИОННОГО МЕТОДА  
ИЗВЛЕЧЕНИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА ИЗ ДРЕВЕСИНЫ  
ЛИСТВЕННИЦЫ, С УЧЕТОМ СПЕЦИФИКИ  
ЕЕ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ**

Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров

**Н. В. Виноградов, О. А. Ерохина, Н. Я. Рассказова, Э. Л. Аким**

В настоящее время особое внимание к древесине лиственницы обусловлено не только её большими запасами на территории нашей страны, но и специфическими особенностями её физико-механических свойств и компонентным составом – прежде всего, содержанием 7–30 % водорастворимого полисахарида – арабиногалактана. Однако, промышленное освоение огромных запасов лиственницы в Сибири и Дальнем Востоке тормозится из-за отсутствия методов комплексной переработки древесины (включая отходы, в частности, опилки).

Исследования компрессионных свойств древесины лиственницы проводилось на модельных образцах – кубиках, выпиленных из различных областей дерева (возрастом 112 лет) по диаметру спила (сердцевинной – центральной, пограничной и заболонной) в разных направлениях (тангенциальном, торцевом и радиальном направлении). Испытания проводились на универсальной испытательной установке «Инстрон – 1121» в режиме сжатия при скорости деформирования 100 мм/мин при  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности воздуха 35 %.

В результате изучения компрессионных свойств древесины лиственницы было установлено, что сжатие древесины лиственницы сопровождается выделением жидкости. Экстракт (жидкость) выделяется из образцов древесины лиственницы в тангенциальном, торцевом и радиальном направлениях испытаний и во всех областях спила, но в различных количествах.

Максимальное количество выделяемого экстракта наблюдается у образцов древесины лиственницы в пограничной области при сжатии вдоль волокон. При этом выделяемые вещества имеют темно-коричневый окрас, что, вероятно, связано с выделением смолянистых и экстрактивных веществ.

Экстракт заболони имеет светлый окрас.

Выделенные из древесины экстракты анализировались с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и модифицированного калориметрического метода.

Учитывая специфическую особенность древесины лиственницы, пропитанной раствором  $AlCl_3$ , менять свою окраску в ультрафиолетовом излучении (УФ излучении), был разработан модифицированный колориметрический метод. На фильтровальную бумагу, пропитанную 10 % раствором  $AlCl_3$  и затем высушенную, были нанесены образцы экстракта, отжатого из центральной части, из пограничной части и из заболони. После сушки фильтры с нанесенными образцами были помещены под источник УФ излучения.

Полученные результаты показали, что в УФ излучении все образцы экстрактов имеют светло-желтый флуоресцирующий цвет. Аналогичное свечение наблюдается и на образцах с каплями растворов 20 % арабиногалактана.

Можно предположить, что наблюдаемый эффект свечения связан с наличием арабиногалактана во всех трех областях по диаметру спила: в центральной, в пограничной и в заболони.

Для идентификации субстанций, находящихся в древесине лиственнице, был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии позволил определить фазовые переходы в древесине лиственнице, сравнить их с фазовыми переходами экстракта, отжатого из лиственницы, и растворов арабиногалактана.

Это позволяет предположить, что в лиственнице содержится находящийся в жидком состоянии аквакомплекс «арабиногалактан-вода», представляющий собой не раствор арабиногалактана, а дисперсную систему, в которой дисперсионной средой является раствор низкомолекулярной фракции арабиногалактана в воде, а дисперсной фазой - высокомолекулярная фракция арабиногалактана в виде аквакомплекса «арабиногалактан-вода». Эти данные также подтверждается тем, что при ультрафильтрации экстракта лиственницы через мембраны фильтрат имеет молекулярную массу около 2000 Дальтон, а молекулярная масса концентрата –

30000–40000 Дальтон. Эти данные показывают, что при ультрафильтрации экстракта лиственницы через мембраны дисперсная фаза отделяется от дисперсионной среды.

Сопоставление полученных данных с результатами ранее выполненных электронно-микроскопических исследований [1, 2], позволило предположить, что аквакомплекс «арабиногалактан - вода», локализован, прежде всего, в слоях ранней древесины сердцевидной части ствола. Таким образом, применение метода электронной дифференциальной сканирующей калориметрии в сочетании с методом электронной сканирующей микроскопии показало, что арабиногалактан, находящийся в древесине не в изолированном состоянии, а в виде находящегося в жидком состоянии аквакомплекса, локализован в древесине таким образом, что он может быть извлечен путем сжатия древесины лиственницы, в частности, ее опилок. Тем самым открывается возможность реализации инновационного компрессионного метода получения арабиногалактана из опилок древесины лиственницы. Этот метод может быть рекомендован наряду с экстракционными методами извлечения арабиногалактана [3, 4].

#### **Литература**

1. *Аким Э.Л. и др.* Проект «Лиственница». Электронно-микроскопические исследования анатомического строения древесины лиственницы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2011. № 7. С. 26–31.
2. *Аким Э.Л. и др.* Проект «Лиственница». Электронно-микроскопические исследования арабиногалактана в древесине лиственницы // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2011. № 10. С. 26–32.
3. *Патент РФ № 2472889 МПК D 21 C 3/02.*
4. *Патент РФ № 2475576 МПК D 21 C 3/02.*

# ДЕИНКИНГ ВТОРИЧНЫХ ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ВАЙТ-ЛАЙНЕРА С ВЫСОКОЙ БЕЛИЗНОЙ И МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров

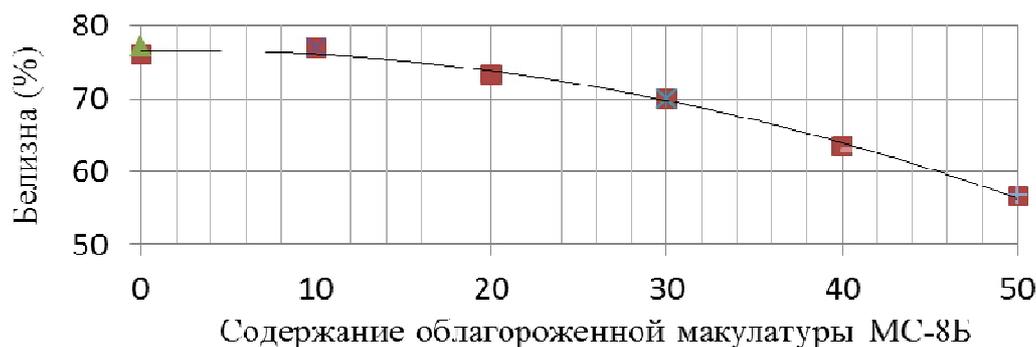
**В. С. Куров, Н. П. Мидуков, А. С. Смолин**

Вторичные природные полимерные волокна широко используются в качестве сырья для получения лайнера. Для разработки технологии получения лайнера с высокой белизной необходима оптимизация процесса деинкинга полимерных волокон. Большой объём вторичными полимерными волокнами в мегаполисах содержится в газетной макулатуре. Они рассматриваются в качестве подслоя в картоне, как самое дешёвое и доступное сырьё. Изучение влияния дозировки очищенных от печатной краски полимерных волокон в подслое трёхслойного лайнера на белизну являлось основной целью научного исследования.

Масса квадратного метра трёхслойной отливки картона составляла  $150 \text{ г/м}^2$ . Содержание макулатуры коробочного картона в отливке составляло 50 % и в ходе экспериментов не варьировалось. Газетная макулатура МС-8Б была основой для среднего слоя. Верхний белый слой состоял из макулатуры печатных видов бумаг. Масса верхнего слоя менялась в соответствии с изменением массы среднего слоя от 50 до 0 %. Белизна трёхслойных отливок определялась на приборе Elrepho компании Lorenzen & Wettre.

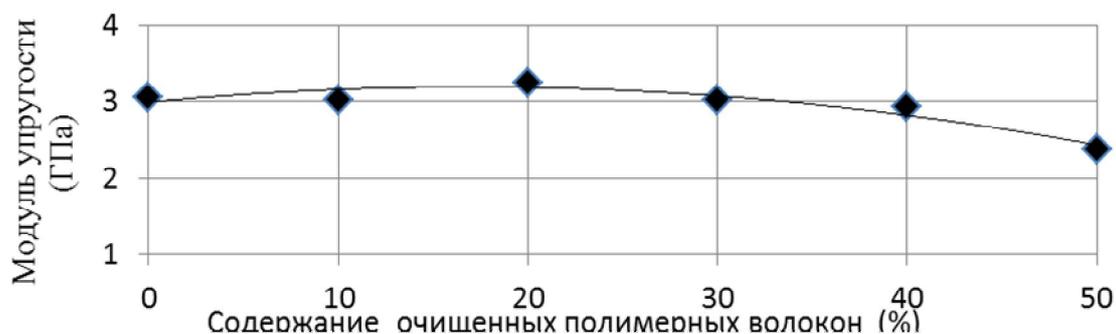
На **рис.1** представлены результаты экспериментальных исследований по определению влияния дозировки облагороженной макулатурной массы в подслое трёхслойной отливки массой квадратного метра  $150 \text{ г/м}^2$ .

Из **рис. 1** видно, что содержание полимерных волокон, очищенных от краски в подслое трёхслойной отливки снижает белизну отливки. График позволяет определить зависимость между качественным параметром продукта (белизной в %) и расходом сырья. Стоимость трехслойного тест-лайнера с белым слоем зависит от используемого вида полимерных волокон и технологии изготовления.



**Рисунок 1.** Зависимость белизны трёхслойной отливки от содержания очищенных от краски полимерных волокон

Влияние распределения полимерных волокон по слоям было определено по некоторым механическим показателя. На **рис. 2** представлена зависимость модуля упругости, полученных отливок многослойного тест-лайнера с белым слоем от содержания полимерных волокон из газеты.



**Рисунок 2.** Зависимость между модулем упругости и содержанием очищенных от краски полимерных волокон

Из графиков видно, что наибольшей механической прочностью обладают отливки с содержанием макулатуры по слоям от 20 до 30 %. Как известно из литературы [1], повышение количества слоёв повышает механическую прочность за счёт равномерного распределения волокон по слоям при формовании. При содержании облагороженной массы МС-5Б равной 50 % отливка содержит 50 % коробочной макулатуры и 50 % газетной макулатуры – это двухслойный картон, содержащий в большей степени сырьё с наименьшей прочностью. Невысокие механические характеристики отливок без макулатуры МС-8Б вызваны отсутствием третьего слоя. Однако этот вариант двухслойной отливки имеет более высокую прочность за счёт содержания наиболее прочных волокон писчепечатной макулатуры.

Максимальную прочность имеет отливка с содержанием макулатуры МС-8Б в среднем слое равном 20 %. Высокая прочность этого варианта объясняется двумя факторами: наличием трёх слоёв и с низким содержанием газетной макулатуры с меньшей прочностью макулатурных волокон.

Таким образом, в промышленных условиях наиболее предпочтительным является вариант с содержанием вторичных полимерных волокон из газетной макулатуры 20 %, что позволяет получить максимальную механическую характеристику трёхслойного тест-лайнера с белизной в интервале от 70 до 75 %.

### **Литература**

1. *Midukov N.P., Schrinner T., Grossmann H., Smolin A.S., and Kurov V.S.* Effect of virgin fiber content on strength and stiffness characteristics of a three-layer testliner // *BioRes.* 2015. Т. 10(1). Р. 1747–1756.

## **ПОВЕДЕНИЕ ЧАСТИЦ ОБРАЗЦОВ ХИТОЗАНА В ПОТОКЕ**

Наманганский государственный университет

### **М. Р. Кодирхонов**

Образцы хитозана в виде порошкообразных частиц являются весьма практичным продуктом для приготовления растворов широкого применения [1]. Обычно, такие частицы получают путем измельчения хитозана, наработанного способом деацетилирования хитина. Данный способ химического превращения сопровождается с разрушением кристаллической структуры исходного хитина и полученные образцы хитозана с высокой степенью деацетилирования ( $СД > 80 \%$ ) практически аморфные, растворяются в слабокислых средах, в частности, в  $СН_3СООН$  (2 %) [2]. Такие образцы хитозана в воде набухают и образуют гидрогели.

При применении хитозана среда не всегда является слабокислой, а часто оказывается ближе нейтральной или просто водной. В таких случаях образцы неизбежно набухают и образуют гидрогелевые частицы. Поэтому, важно изучение поведения хитозана в водной среде, так как образованные

гидрогелевые частицы весьма чувствительные влиянием внешних полей, особенно, деформационным воздействием потока.

Для проведения опытов выбрали образцов хитина (ХТ) и хитозана (ХЗ) со СД = 57 %, 85 %, 89 %; 90 % и приготовили микрочастицы (250 мкм) путем измельчения образцов на шаровой мельнице. Изменение толщины микрочастиц хитина ( $d_{xm}$ ) и хитозана ( $d_{xz}$ ) при набухании определяли с помощью оптического микроскопа. По соотношению  $d_{xz}/d_{xm}$  судили о набухаемости образцов в зависимости от СД хитозана. Поведение выбранных образцов в водных и кислых средах при сдвиговом течении исследовали на приборе Реотест-2 [3].

Опыты показали, что повышение СД приводит увеличению набухаемости образцов хитозана в воде, причем, при СД  $\geq 90$  % набухание протекает интенсивнее (рис.1). Это свидетельствует о существовании некоторого характерного значения СД, выше которого резко повышается возможности проникновения воды в объем образцов хитозана. При этом образцы приобретают вид гидрогелевых микрочастиц, склонных деформационным изменением, особенно, при течении.

Сравнительное изучение данных набухших микрочастиц при сдвиговом течении показало, что образцы характеризуются с неньютоновским поведением, которое наиболее ярко проявляется для образцов с высокой степенью деацетилирования при больших напряжениях сдвига ( $\sigma$ ). Проявление такого поведения образцов, т.е. наличие излома в кривых в области  $\dot{\gamma} < 400 \text{ с}^{-1}$  обусловлено с деформационным изменением микрочастиц. Далее, в области  $\dot{\gamma} > 400 \text{ с}^{-1}$  образцы ведут себя как ньютоновские жидкости. При этом гидрогелевые образцы (СД  $\geq 90$  %) приобретают пастообразный вид. Это, безусловно, является результатом слипания деформировано-сжатых гидрогелевых частиц в потоке.

В кислой среде опыты проводили в растворителе хитозана  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (2%) при  $\dot{\gamma}=730 \text{ с}^{-1}$ . Результаты сравнительных исследований показали, что образцы микрочастиц хитозана с различной степенью деацетилирования переходят в гелеобразное состояние в результате набухания в воде. Обнаружено, что при воздействии сдвигового потока гидрогелевые частицы хитозана с СД  $> 85$  % переходят в пастообразное состояние. Выявлено, что образцы хитозана в кислой среде проявляют многостадийного

процесса, а именно, интенсивного набухания, деформационного упорядочения микрочастиц, распада и растворения без деструкций цепей, деформационного упорядочения макромолекул по направлению воздействия сдвигового потока.

### Литература

1. *Хитин* и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова. М.: Наука, 2002. 368 с.
2. *Акопова Т. А., Роговина С. З., Вихорева Г. А., Зеленецкий С. Н., Гальбрайт Л. С.* Образование хитозана из хитина в условиях сдвиговых деформаций // *Высокомолекулярные соединения*, 1991. №10 (32Б). С. 735–738.
3. *Холмуминов А. А., Кудышкин В. О., Футорянская А. М., Авазова О. Б., Милушева Р. Ю., Рашидова С.Ш.* Реологические свойства растворов хитозана *Bombux mori* // *Высокомолекулярные соединения*, 2010. № 9. С. 1612–1614 с.

### ВОДА – ПОЛИМЕР?

Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров

#### В. В. Соколов

Вода является одним из самых распространенных соединений на земле и входит в качестве основного компонента во все живые организмы. Она изучалась многими исследователями и является наиболее хорошо изученным соединением, однако, до сих пор она хранит много тайн.

Новый повышенный интерес к воде и водным растворам электролитов вызван в последние годы интенсивным развитием эко-химии и эко- и нано-технологии. Понимание сути происходящих при этом явлений неразрывно связано с аномальными физико-химическими свойствами воды, ее структурой, степенью ассоциации молекул воды, взаимовлиянием компонентов исследуемых систем и их изменением с давлением и температурой.

Автором предлагается новый подход к расчету степени ассоциации некоторых жидкостей: воды, фтористого водорода, аммиака, метилового спирта и других полярных жидкостей. Основываясь на многочисленных экспериментальных данных по температурам кипения, замерзания, плотности вязкости и дипольным моментам для серии неполярных жидкостей, имеющие близкие характеристики этих физических свойств с подобными данными для воды, определена средняя степень ассоциации молекул воды в жидкой фазе, соответствующая ассоциатам  $(\text{H}_2\text{O})_n \leftrightarrow n (\text{H}_2\text{O})_5 \leftrightarrow 5n \text{H}_2\text{O}$ .

И следовательно, «реальная» молекулярная масса, отвечающая аномальным свойствам воды равно 90. в свете полученных результатов требуется дальнейшее осмысление современных представлений о структуре, степени ассоциации и модели воды.

Вода – полимер? Вопрос совершенно не простой, и на данный момент времени существует больше вопросов, чем ответов и однозначно можно лишь сказать, что вода – это самое уникальное вещество на земле, хранящее еще много тайн.

# ТЕХНОЛОГИИ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОЛОРИСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ПРОЦЕССАХ ОТДЕЛКИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

<sup>2</sup>Государственный институт химии (г. Любляна, Словения)

**Т. Ю. Дянкова<sup>1</sup>, Н. С. Федорова<sup>2</sup>, О. Ю. Баскова<sup>1</sup>, А. В. Останен<sup>1</sup>**

Разработка технологий колористической отделки партий волокнистого материала на основе полигетероариленов (ПГА) сопряжена с решением проблем прогнозирования уровня его функциональных свойств, воспроизводимости цветности окрашенных волокон.

Приведены способы крашения и узорчатой расцветки, разработанные на кафедре химической технологии и дизайна текстиля и апробированные в производственных условиях предприятий. Внедрены технологии крашения тканей и трикотажных полотен из однородных арамидных и смешанных волокон, из комплексных нитей и пряжи периодическим и непрерывным способами. Предложены технологические регламенты получения окрашенных швейных ниток (крашение и промывка), способы получения окрашенных комплексных нитей на основе ПГА путем введения красителя в прядильный раствор и на стадии термовытяжки нитей в условиях химического завода по производству волокна; метод крашения тесьмы, ленты и ткани в среде органического растворителя. Внедрены технологии крашения полиимидных комплексных нитей в среде органического растворителя в аппаратах, работающих под давлением.

Нахождение максимума поверхности отклика с помощью регрессионного анализа по пяти и более факторам ( $X_1 - X_n$ ) и нейросетевого метода позволяет получить одинаковые результаты по каждому из выбранных

критериев эффективности обработки  $Y_1 - Y_m$ . В отличие от регрессионного анализа нейросетевой метод дает возможность выявить компромиссное решение задачи оптимизации технологических параметров, в частности концентрации красителей в композиции, с учетом значимости критериев оптимизации (прочность, эластичность, цветность, устойчивость окрасок, огнезащитные свойства, термостойкость, себестоимость колористической отделки и т. д.). Графические интерпретации нейросетевого метода анализа, сканирование топографических изображений диаграмм  $Y_k = f(X_i; Y_j)$ , выявление участков совпадения выделенных областей диаграмм и переход от уровней варьирования к реализованным значениям параметров делают возможным подбор условий для воспроизведения цветности минимальным количеством опытов для партии волокнистого материала из ПГА, отличающейся по оттенку и физико-химическим свойствам.

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КРАШЕНИЯ НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА КИСЛОТНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**А. Н. Аитова, А. А. Буринская**

Для проведения традиционного процесса крашения кислотными красителями применяются высокие температуры, близкие к кипению раствора, что неизбежно может приводить к гидролитическому разложению, пожелтению, ухудшению физико-механических свойств окрашиваемого материала.

Для снижения температуры крашения используют ряд специальных веществ, с помощью которых стало возможно достигать тех же эффектов по интенсивности и прочности окраски, что и при высокотемпературном крашении, но без повреждений волокнистого материала.

Исследован процесс колорирования текстильных материалов с использованием азотсодержащих препаратов для повышения результативности процесса, повышения качества продукции, а также эффективности с точки зрения сохранения природной среды.

Осуществлялась предварительная обработка субстрата с использованием растворов капролактама и L-глутаминовой аминокислоты, концентрация которых варьировалась в пределах 0,5–2,5 % от массы волокна при температуре 80 °С в течение 30 мин при разных значениях рН растворов.

Крашение шелковых материалов проводилось при 80 °С по традиционной рецептуре кислотными средневыравнивающими красителями ярко-красным и ярко-голубым. Время крашения составляло 45 мин.

При повышенной температуре лактам  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты раскрывается с образованием  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты, состав которой подобен аминокислотным остаткам натурального шелка (полипептидной цепи), за счет сродства которых происходит сольватация субстрата. Увеличивается свободный объем волокна и повышается сорбция красителя. L-глутаминовая кислота также увеличивает меру сродства красителя к волокну.

Установлено, что предварительно обработанные образцы препаратами концентрацией 1% от массы материала и значении рН 4,5 обладают наибольшей сорбцией по сравнению с образцом, окрашенным по традиционной технологии, что может свидетельствовать о возможности изменения и надмолекулярной структуры волокна в результате обработки исследуемыми интенсификаторами.

Интенсивность окраски определялась по функции Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ)  $K/S$  путем измерения коэффициента отражения ( $R$ ) на лейкометре фирмы К. Цейс, а также по спектрам поглощения, полученным на спектрофотометре МСФУ-К. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что предварительные обработки интенсификаторами положительно сказываются на интенсивности окраски натурального шелка.

Для определения устойчивости окраски окрашенные образцы шелка подвергались экстракции в ДМФА. Спектры поглощения окрашенных волокон после экстракции свидетельствуют о том, что предварительная обработка капролактамом или аминокислотой способствует более высокой степени фиксации красителя в результате возможного образования дополнительных межмолекулярных связей между волокном и красителем.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанная технология крашения шелка с использованием предварительной обработки

исследуемыми препаратами позволяет получить более глубокие и прочные окраски тканей, не подвергая материал жестким условиям крашения, тем самым предотвращая его деструкцию, что было подтверждено высокими показателями относительной вязкости растворов окрашенных волокон.

## **КРАШЕНИЕ НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА КИСЛОТНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**А. Н. Аитова, А. А. Буринская, Т. А. Кочеткова**

В настоящее время в текстильной промышленности активно используются биотехнологии, в основном на этапах очистки волокон от примесей естественного происхождения, процессах смягчения и модификации, полировки поверхности волокон. Основным преимуществом применения ферментов в отличие от стандартных процессов отделки является, безусловно, более экологически чистое производство, что делает использование биокатализаторов значимым и востребованным для текстильной промышленности.

Цель данной работы заключалась в интенсификации процесса колорирования натурального шелка кислотными красителями (ярко-красным и ярко-голубым), повышении качества готового продукта, улучшении его товарного вида путем внедрения в технологические процессы биокатализаторов. Проводилось исследование влияния ряда ферментов (савиназа/термамил, пектофоедин, целлюлаза, коллагеназа, протеаза) на кинетику процесса крашения волокон, прочностные и колористические характеристики окрасок и сохранность шелка.

Осуществлялась предварительная обработка шелковой ткани перед крашением с использованием ферментов, концентрация которых варьировалась в интервале от 0,5 до 3,5 % от массы волокна.

Крашение проводилось в интервале температур 50–90 °С. Необходимые значения рН рабочих растворов поддерживались с использованием универсальной буферной смеси (УБС).

Интенсивность полученных окрасок характеризовалась функцией Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ)  $K/S$  и определялась путем измерения коэффициента отражения ( $R$ ) при соответствующей длине волны на лейкометре фирмы К. Цейс, и спектрами поглощения окрашенных материалов, полученных с помощью микроспектрофотометра МСФУ-К.

Определение колористических характеристик окрашенных текстильных материалов проводилось на спектрофотометре Color i5 фирмы “Gretag Macbeth” (Швейцария) при источнике света D65 –рассеянный солнечный свет, включающий ультрафиолетовую составляющую, имеющий цветовую температуру 6500 К при диапазоне длин волн 360–750 нм.

Полученные результаты показали, что структура красителя при использовании интенсифицирующих препаратов остается неизменной, поскольку в спектрах отсутствуют батохромные и гипсохромные сдвиги. Таким образом, применение исследуемых биокатализаторов в процессе предварительной обработки не изменяет оттенок цвета получаемых окрасок, что немаловажно при крашении ткани под заданный цветовой эталон. Кроме того, использование ферментов позволяет снизить температуру до 80 °С и продолжительность крашения до 45 мин, при значительном повышении интенсивности и прочности окрасок. Наибольшим эффектом обладает предварительная обработка ферментом протеаза в количестве 1 % от массы волокна. Определение устойчивости окрасок к стирке проводилось согласно ГОСТ Р ИСО 105-A01-99.

Повреждение волокон шелка характеризовалось изменением относительной вязкости растворов субстрата в смеси роданида натрия и ДМСО с использованием вискозиметра капиллярного ВПЖ-4, которое показало незначительное снижение вязкости, что свидетельствует о достаточно высокой сохранности материала в результате проведенных обработок и последующего крашения.

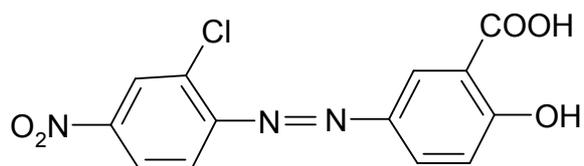
Фотографии поверхности шелка, полученные с помощью микроскопа Leica MZ-6, свидетельствуют о том, что образцы, предварительно обработанные ферментами, обладают повышенным блеском, что позволит исключить последующую операцию оживки материала, и тем самым сократить технологический процесс.

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КРАШЕНИЯ ШЕРСТИ КРАСИТЕЛЕМ ОДНОХРОМОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ 4К

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**А. А. Буринская, Ю. Д. Ефремова, А. Н. Аитова**

В работе изучено влияние окислительно-восстановительной (редокс) системы персульфат аммония – глицерин с предварительной обработкой ею субстрата и введением в красильную ванну ряда аминокислот (лизин;  $\alpha$ -аланин; L-глутаминовая кислота; L-гистидин; L-аргинин солянокислый; L-аспарагин; L-цистеин; гистидин солянокислый) на процесс крашения шерстяного волокна красителем кислотным однохромовым оранжевым 4К:



При применении однохромовых красителей крашение осуществляется в одну стадию в слабокислой среде. В данной работе для создания необходимого значения рН использовалась универсальная буферная смесь (УБС).

Для повышения сорбции и фиксации красителя использовалась редокс – система персульфат аммония – глицерин, причем было установлено, что наилучшие результаты получены при предварительной обработке субстрата редокс-системой, а аминокислоты вводились непосредственно в красильную ванну.

В результате проведенной работы определено оптимальное соотношение окислитель – восстановитель, которое составило 1:1; температуру крашения удалось снизить до 80 °С, продолжительность процесса 60 мин.

Интенсивность окраски образцов оценивалась по спектрам поглощения, полученным на спектрофотометре МСФУ-К.

Установлено, что для красителя кислотного однохромового оранжевого 4К при использовании всех исследуемых препаратов наблюдается повышение сорбции, причем наилучшие результаты получены при введении аминокислоты гистидина солянокислого и L-аспарагина. Рассчитаны пока-

затели сродства однохромового красителя к белковому волокну. Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что использование аминокислот способствует повышению сорбции красителя, возможно, за счет образования новых активных центров на волокне.

При крашении не происходит бато- или гипсохромного сдвига максимума поглощения (он находится при длине волны  $\approx 500$  нм), что свидетельствует о сохранности хромофорной системы красителя в данных условиях крашения.

Степень фиксации красителя на волокне является одним из основных показателей эффективности применяемой технологии крашения, а также качества готовой текстильной продукции, определяющего её конкурентоспособность на потребительском рынке. Степень фиксации определялась путем экстракции красителя с волокна раствором неионогенного ПАВ при кипении. Установлено, что при использовании предложенной технологии крашения значительно повышается не только сорбция, но и степень фиксации красителя, что может быть связано с образованием дополнительных более прочных, возможно, ковалентных связей.

# РАЗРАБОТКА ИНТЕНСИФИЦИРОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ КРАШЕНИЯ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ПРЯЖИ АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**А. П. Михайловская, М. С. Калугина, Н. Е. Серова, А. М. Киселев**

Активные красители широко используются для крашения целлюлозосодержащих текстильных материалов, так как полученные с их помощью окраски характеризуются яркостью, широкой цветовой гаммой и высокой прочностью к стирке и трению. Существенной сложностью применения активных красителей является их склонность к гидролизу, что приводит к нежелательному снижению сорбции красителя на волокне. В статье [1] изучено влияние четвертичных аммониевых солей (ЧАС) на процесс крашения целлюлозных материалов активными красителями периодическим способом. Использование хлорида бензилдиметилгексадециламмония ( $BzC_{16}Cl$ ) и бромида бензилдиметилдодециламмония ( $BzC_{12}Br$ ) в качестве интенсификаторов при периодическом способе крашения целлюлозных текстильных материалов активными красителями винилисульфонового (ВС) и монохлортриазинового (МХТ) типов позволяет получать окраски с высокими цветовыми и прочностными показателями за счет повышения степени их ковалентной фиксации и снижения десорбции при промывке окрашенного материала.

Цель настоящего исследования – изучить эффективность использования рекомендуемых ЧАС по разным технологиям: по периодическому, полунепрерывному и непрерывному способам.

Образцы текстильного материала на основе хлопкового волокна, подготовленные к крашению по полному циклу (промывка, отварка, мерсеризация, беление) окрашивали активными красителями МХТ и ВС типов. Способы крашения: периодический, плюсовочно-проявительный способ, плюсовочно-роликовый способ: однофазный непрерывный способ с запариванием. С целью разработки технологических параметров по каждому способу были сделаны выкраски, отличающиеся стадией введения ЧАС в красильную ванну. Режим I заключается в крашении без ЧАС, режим II – в одновременном дозировании в красильную ванну ЧАС и краси-

теля, режим III – краситель в ванну вносили через 10 мин обработки текстильного материала в водном растворе ЧАС при 40 °С. Во всех случаях по окончании крашения образцы интенсивно промывали горячей и холодной водой и высушивали при температуре 105 °С. В качестве интенсификаторов использовали  $VzC_{16}Cl$  и  $VzC_{12}Br$ .

Общее содержание активного красителя на целлюлозном волокне рассчитывали по концентрациям остаточных и промывных ванн. Растворы, содержащие активный краситель, колориметрировали на приборе КФК-2.

Цветовые характеристики окрасок измеряли с использованием спектрофотометра «Color I5» фирмы «Gretag Macbeth» для стандартного источника освещения D65 в системе CIE Lab. Разрывную нагрузку и удлинение при разрыве определяли на разрывной машине.

Было установлено, что интенсифицирующий эффект наблюдается только в случае последовательного добавления ЧАС и активного красителя в обрабатываемую ванну (режим III). Возможно, в изучаемой системе имеет место межмолекулярное взаимодействие активного красителя и ЧАС.

Определены оптимальные параметры обработки волокна водным раствором ЧАС по режиму III – 5 мин, 40 °С.

С учетом разработанных рекомендаций на хлопчатобумажной пряже получены окраски высокой интенсивности при сохранении физико-механических свойств по периодическому, полунепрерывному и непрерывному способам крашения.

### Литература

1. Михайловская А. П., Серова Н. Е., Калугина М. С., Киселев А. М. Оценка интенсифицирующего эффекта четвертичных аммониевых солей в процессе крашения целлюлозных материалов активными красителями // Журнал прикладной химии, 2014. № 1. С. 114-119.

## **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА НА ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>2</sup>Уханьский текстильный университет (Китай)

**Ф. Ю. Телегин<sup>1,2</sup>, Д. Х. Ран<sup>1,2</sup>, Ю. С. Биба<sup>1</sup>, В. Г. Пряжникова<sup>1,2</sup>**

Вопрос о влиянии природы волокнистого материала на свойства окрасок обсуждается в текстильной химии уже долгое время. Первоначально вопрос ставился применительно к основным и кубовым красителям, которые проявляют сродство к различным волокнам, что представляло большое удобство для исследования природы связи красителя с волокном. В более поздних исследованиях этот вопрос обсуждался применительно к дисперсным красителям, способных окрашивать полиамидные и полиэфирные полимерные волокна. В этот же момент стал ставиться вопрос о природе связи дисперсных красителей не только с синтетическими волокнами, но и с природными, которые часто входят в состав смешанных текстильных материалов. Так, при развитии непрерывных процессов крашения смешанных тканей постоянно обсуждается вопрос о качестве окрасок, например, дисперсными красителями хлопкового или шерстяного волокон. Весьма интересен также и случай сорбции прямых красителей полиамидом, поскольку получили распространение чулочно-носочные изделия из смеси хлопка с полиамидом.

В отдельных случаях исследования по сорбции сравнительно слабо сорбирующихся красителей имели академический характер, как например, при измерении сродства дисперсных красителей целлюлозными волокнами. Эти данные послужили основой для создания серии моделей, описывающих взаимосвязь между строением и свойствами красителей. Бесспорно красители с низкой молекулярной массой, такие, как дисперсные красители, представляют интерес для изучения механизма сорбции красителей, однако авторы не всегда акцентируют вопрос о целесообразности такого рода исследований, уделяя основное внимание математическому описанию процесса. В действительности, практический интерес таких исследований состоит в оценке загрязнения хлопкового волокна дисперсными красите-

лями при использовании смеси активных и дисперсных красителей при окрашивании хлопко-полиэфирных тканей.

В настоящий момент механизм сорбции определенных видов красителей различными волокнами обсуждается не только в связи с окрашиванием смешанных тканей, но и развитием вспомогательных веществ для защиты от ресорбции красителей при домашней стирке изделий из различных видов волокон. Так, результаты систематического исследования загрязнения хлопкового волокна кислотными азокрасителями различного строения можно трактовать и как фундаментальные для изучения детального механизма сорбции кислотных и прямых красителей.

Таким образом, к настоящему моменту накопился достаточно большой объем данных, позволяющих обсудить вопрос более широко, по сравнению с предыдущими исследованиями, и рассмотреть взаимосвязь между строением и свойствами одинаковых по природе красителей при окрашивании различных волокон.

Технические свойства красителей удобно обсуждать с точки зрения влияния физико-химических параметров красителей на свойства окрасок. Один из таких подходов реализован на примере систематического анализа взаимосвязи расчетных параметров амфифильности и энергий граничных молекулярных орбиталей с устойчивостью окрасок к стирке и свету [1-3]. Упомянутые параметры молекул красителей являются наиболее фундаментальными характеристиками окрашенных соединений, отражающих их сродство к волокнистым субстратам, взаимодействие с растворителем и функциональными группами волокна, спектральные и окислительно-восстановительные свойства красителей. Устойчивость окрасок к стирке и свету отражает наиболее важные технические свойства красителей, которые накоплены в технической литературе.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ механизма сорбции и закономерностей изменения светостойкости окрасок дисперсными, кубовыми, кислотными и прямыми красителями в процессе сорбции полиэфирными, полиамидными, целлюлозными и шерстяными волокнами [1-3]. Представленные данные являются научной основой для прогнозирования поведения красителей в красильных системах и технических результатов окрасок. Созданная база данных по свойствам красителей и апроба-

ция результатов работы показала большую заинтересованность специалистов в дальнейшем развитии работы.

### **Литература**

1. *Telegin F., Shushina I. Ran J.H., Biba Y., Mikhaylov A., Priazhnikova V.* Structure – Property Relationships for Dyes of Different Nature // *Advanced Materials Research*, 2013. V. 821-822. P. 488-492.

2. *Venkatesan H., Ran J.H., Telegin F.* QSPR studies of acid dyes // *The 89<sup>th</sup> Textile Institute World Textile Conference, Conference Proceedings, China, Wuhan. November 2-6. 453-457 (2014). Poster O-PS-8-CFT-1520.*

3. *Telegin F., Ran J.H, Biba Y., Venkatesan H., Zhang C., Priazhnikova V.* Chemometric study of technical properties of dyes // *The 89<sup>th</sup> Textile Institute World Textile Conference, Conference Proceedings, China, Wuhan. November 2-6. 566-570 (2014). Poster P-CFT-23.*

## **ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ НАНОЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА КОЛОРИРОВАНИЯ И ОТДЕЛКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**А. Ю. Галактионова, Н. В. Дашенко, А. М. Киселев**

Отличительной особенностью наноэмульсионных отделочных препаратов является их способность к гидрофилизации гидрофобных поверхностей полимерных и, в частности, текстильных синтетических материалов. В результате повышаются показатели гигроскопичности и сорбционной способности субстрата, что обуславливает возможность интенсификации процессов колорирования и отделки текстиля. Действие таких препаратов имеет комплексный характер, то есть в условиях однократной обработки материала можно обеспечить получение нескольких отделочных эффектов в соответствии с назначением и целевыми функциями готовых изделий. При этом эффективность применения наноразмерных препаратов определяется спецификой свойств сформированных на полимерных материалах покрытий [1].

Экспериментально доказано, что обработка различных материалов гидрофильными наноэмульсиями повышает показатели их влагопоглощения, отмечено, что данный эффект объясняется спецификой процесса самосборки гиперразветвленных структур с образованием ультратонких поверхностных пленок, а также наличием в составе таких эмульсий полимеров, содержащих в своей структуре атомы фтора и гидрофильные группы ( $-\text{COOH}$ ;  $-\text{OH}$ ;  $-\text{NHR}$ ;  $\text{EO}$ ,  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  и др.) с определенной ориентацией на границе раздела фаз. В результате гидрофилизации поверхности субстрата достигается повышение коэффициентов диффузии красителей (на примере полиэфирной ткани и дисперсных красителей), уровня показателей интенсивности и прочности полученных окрасок, в частности, при реализации процесса сублимационной печати.

В результате предварительного аппретирования полиэфирной мебельной ткани наноэмульсиями «Rucostar E<sup>3</sup>» и «Microcill IDRO» обеспечивается высокая качество термопереводной печати с сообщением комплекса устойчивых специальных свойств (несминаемость, водо-масло-грязеотталкивание, огнестойкость, антистатический эффект, ароматизация и др.) [2].

Применение гидрофильных наноэмульсий позволяет создать более совершенные схемы построения технологических процессов, расширить спектр потребительских и специальных свойств готовых изделий.

### Литература

1. Новоселов Н. П., Иванов В. А., Валуева С. В., Боровикова Л. Н. // Химические волокна, 2008. № 4. С. 42–45.
2. Блинов А. Н., Киселев А. М., Ковалева Т. В. // Известия вузов: Технология текстильной промышленности, 2008. № 3. С. 60–62.

# ПРИМЕНЕНИЕ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ СОЗДАНИИ СОВМЕЩЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕЧАТАНИЯ И ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ ОТДЕЛКИ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**С. А. Давыдов, В. А. Епишкина**

В настоящее время придание текстильным изделиям различного ассортимента огнезащитных и гидрофобных свойств является весьма актуальной задачей. Эти эффекты необходимы не только материалам специального назначения, подвергающимся эксплуатации в жестких условиях, но и постельному белью, различным декоративным изделиям, которые используются в общественных местах (гостиницы, рестораны, салоны самолетов или автомобилей). Помимо названных защитных свойств подобные материалы должны иметь необходимое колористическое оформление, которое целесообразно сообщить с помощью современного способа пигментной печати. Достоинством этой технологии является возможность совмещения процессов печатания и заключительной отделки, за счет чего можно добиться сокращения технологического цикла и затрат различных ресурсов, при этом возможно достичь более высоких показателей качества напечатанных материалов и снизить себестоимость готовой продукции.

Поставленная в работе цель достигается за счет использования эффективных замедлителей горения и фтор-органических гидрофобизаторов отечественного производства в совокупности с применением прогрессивной технологии пигментной печати. Изучение влияния различных видов загустителей на реологические, печатно-технические и колористические показатели пигментных печатных составов, дополнительно содержащих в составе замедлитель горения на основе фосфор-азотсодержащих соединений и гидрофобизатор Фоборит Р, позволило установить высокую эффективность акрилатного загустителя, полученного на основе карбоксилсодержащего акрилового латекса отечественного производства. При применении в качестве загущающей системы комплексной композиции из акрилового латекса МН-10, подвергнутого загущению в щелочной среде, и карбоксиметилового эфира целлюлозы, возможно добиться на целлюлозо-содержащих материалах с низкими показателями поверхностной плотно-

сти (до 200 г/м<sup>2</sup>) высокого эффекта огнезащитности (длина обугленного участка не превышает 4.1 см) и гидрофобности (время впитывания капли 8 минут и снижение водопоглощения материала на 50%) при незначительном повышении жесткости напечатанных участков. При этом показатели устойчивости окраски к стирке, сухому и мокрому трению, а также химической чистке достигают значений (5/5/5 баллов, 5 баллов, 4 балла, 5 баллов соответственно). Напечатанные на материалах грунтовые рисунки отличаются высокой интенсивностью отпечатков и четкостью контуров. Разработанная композиция является технологичной, устойчивой и базируется на доступных, нетоксичных и относительно дешевых химических продуктах отечественного производства. Предложенная технология реализуется с использованием стандартного печатного оборудования с ротационными сетчатыми шаблонами, обеспечивая значительное сокращение энергозатрат и трудовых ресурсов.

## **ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСАДИАЗОЛА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНОМ**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**Е. П. Ширшова, М. П. Васильев**

Исследование направлено на решение вопросов улучшения свойств нити «Арселон» путем применения современной технологии и использования препаратов фталоцианина с целью улучшения ее термо- и светостойкости.

Обзор литературы показал возможность изменения структуры, свойств фталоцианинов и способов получения полимерфталоцианиновых волокнистых материалов. По результатам изучения литературных данных проведена оценка структурных превращений фталоцианинов через их преципитацию из концентрированных сернокислотных растворов и определены возможности применения фталоцианинов для улучшения свойств полиоксадиазольных нитей.

Предложены технологии модификации волокон и пленочных материалов на основе полиоксадиазола с целью улучшения их устойчивости к действию ультрафиолетового излучения и высокой температуры. Получены производственные наработки пленок и волокон, содержащие в своей структуре медь и элементсодержащие фталацианины. С использованием механических методов исследована деформация материалов в напряженном состоянии и их ползучесть, что позволило оценить влияние супродобавок на структуру и свойства полиоксадиазола.

В процессе модификации происходит увеличение светостойкости пленочных материалов на 40–50 %, волокнистых на 70–80 %, термостойкость волокнистых материалов возрастает на 2–5 % в зависимости от количества модифицирующей добавки.

## **НОВЫЙ ПОДХОД К ПРЕДСТАВЛЕНИЮ ЦВЕТА В МЕТРИЧЕСКОМ ЦВЕТОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения

**И. А. Казиев, Р. П. Филимонов, А. М. Киселев**

Цвет и его восприятие играют большую роль в различных областях науки, техники, искусства и промышленного производства. Специальные цветовые (световые) сигналы входят в состав важнейших качественных характеристик мультимедийных средств, кино и телевидения, полиграфии, цветной фотографии, цветовые изображения являются определяющими в художественно-колористическом оформлении объектов дизайна [1, 2]. В последнее время цветовое кодирование помогает успешно решать вопросы безопасности авиационных полетов и имеет первостепенное значение для создания эргатических систем в авиации [3]. При решении этих важных задач требуется высокая точность количественного определения цвета. В классической колориметрии такое определение состоит в представлении цветов в аффинных пространствах на основе трех цветовых координат.

нат, полученных уравниванием цвета объекта и суммы трех спектральных цветов [4].

С целью дальнейшего совершенствования данной системы предложена модель метрического цветового пространства, позволяющая давать количественную оценку цвета в метрическом векторном пространстве. Показано, что в процессе восприятия зрительной системой светового излучения следует учитывать отклики, как в каналах яркости, так и в каналах цветности, а при определении цветовых и световых величин – производить их нелинейное преобразование и векторное сложение.

Рекомендованы формулы для расчета цветовых характеристик, цветовых различий и контрастов на базе модели метрического цветового пространства. Дана оценка эффективности их использования при эргономическом проектировании и применении многоцветных жидкокристаллических бортовых индикаторов летательных аппаратов.

### **Литература**

1. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М.: Мир, 1978. 592 с.
2. Киселев А. М. Художественное оформление текстильных материалов способом печати. СПб, 2000. 82 с.
3. Сильвестров В.Ю. и др. Эргатические интегрированные комплексы летательных аппаратов. М.: Воениздат, 2007. 512 с.
4. Гуревич М.М. Цвет и его измерение. М-Л: Изд-во АН СССР, 1950. 268 с.

## **ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНОЙ ОКРАСКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**Н. А. Евдокимова, Н. В. Дашенко, А. М. Киселев**

В настоящее время известны примеры создания природной окраски за счет специфических свойств упорядоченных структур, имеющих размеры лежащие в наноинтервале. Механизм ее образования основан, главным образом, на оптических принципах и состоит в возникновении интерференционных эффектов (дифракция, рассеяние) при отражении световых лучей от элементов, структурированных в нанослои, размер которых соизмерим с длиной световой волны. Окраска оптического происхождения получила название «структурной» и достаточно часто реализуется в природной расцветке птиц, рыб, моллюсков, насекомых и некоторых растений [1].

В области колорирования текстиля имеется тенденция к проведению изысканий в направлении имитации структурной окраски, для образования которой не требуется проводить энергоемкий и экологически проблемный синтез красителей и которая, в отличие от традиционных способов применения красящих веществ, обладает высокой светостойкостью [2, 3]. В настоящей работе рассмотрены принципы образования структурной окраски на текстильных материалах. Обоснована перспективность использования нового поколения наноразмерных неорганических интерференционных пигментов, способных к образованию структурной окраски для художественно-колористического оформления текстильных материалов. Экспериментально доказана целесообразность совмещения способов вытравной и пигментной печати с целью расширения приемов оформления текстильных материалов. Установлено, что печатные рисунки с лучшими показателями структурной окраски формируются в том случае, когда печатная краска содержит восстановительный агент (ронгалит) при применении различных серий интерференционных наноразмерных пигментов. Отмечено, что независимо от цвета фона текстильного материала, высокое качество структурной окраски обеспечивают интерференционные пигменты «золотой» серии (КС-300, КС-306), содержащие в структуре два последовательно нанесенных нанослоя оксидов железа и титана. Из «серебристо-

белой» серии на основе диоксида титана максимальной кроющей способностью по отношению к фоновой окраске ткани обладают марки со средним размером частиц (КС-100) [4].

В результате специально проведенных испытаний установлено, что структурные окраски на тканях и трикотажных полотнах из натуральных и синтетических волокон и их смесей имеют высокий уровень колористических и прочностных показателей.

### Литература

1. *Кричевский Г.Е.* Нано-био-химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды. М., 2011. 528 с.
2. *Бородкин В.Ф.* Химия красителей. М.: Химия, 1981. 248 с.
3. *Венкатараман К.* Химия синтетических красителей. Л.: Гостехиздат, 1956. Т. 1. 806 с.
4. *Патент РФ № 2258107.* Способ колорирования по окрашенному фону текстильного материала. D 06 P. 3/16. Оpubл. 2014.

## ФОРМИРОВАНИЕ РЕЛЬЕФНЫХ РИСУНКОВ НА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**К. В. Четвериков, Т. В. Ковалева, А. М. Киселев**

При художественном проектировании текстильных изделий и изделий на основе искусственных кож с поливинилхлоридным пленочным покрытием широкое распространение получила технология фотофильмпечати и высокой печати. С целью расширения возможностей узорчатой расцветки исследован процесс рельефной печати, позволяющий формировать на поверхности материала объемные изображения за счет использования специальных газовыделяющих веществ. Основой печатного состава служит пигментная композиция, включающая органический или неорганический пигмент, связующее вещество, сшивающий агент, катализатор и мягчитель. При проведении вискозиметрических измерений оптимизированы

значения эффективной вязкости печатных красок, показано, что они обладают необходимой степенью структурированности и тиксотропного восстановления структуры. Это позволяет получать четкие печатные рисунки с окрасками, имеющими высокие колористические и прочностные показатели.

Для сообщения эффекта рельефности рисунка в печатную композицию рекомендуется введение гелеобразующего агента и газовыделяющего вещества, в качестве которого наиболее эффективен азодикарбонамид, способный в условиях термической обработки напечатанного материала при 140–160 °С к разложению с выделением нескольких газов (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO), обеспечивающих микровспенивание желированного слоя печатной краски с образованием объемного изображения. Эффект рельефности (высота рельефного слоя рисунка) может регулироваться изменением концентрации азодикарбонамида и температуры тепловой обработки. С целью улучшения внешнего вида рисунка предложено введение в печатный состав пластификаторов типа алкилфталатов.

Практическое применение технологии рельефной печати на предприятиях текстильной и легкой промышленности позволит при использовании перспективного способа пигментной узорчатой расцветки дополнительно получить новые оригинальные эффекты художественно-колористического оформления выпускаемой продукции.

## **СОЗДАНИЕ ДЕКОРАТИВНЫХ ЭФФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ ПИГМЕНТНОГО ПЕЧАТАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**Е. В. Королева, В. А. Епишкина, Р. Н. Целмс, И. В. Юрьева**

Технология пигментной печати в настоящее время широко используется для узорчатой расцветки различных текстильных материалов. Это не только универсальный высокоэффективный способ художественно-колористического оформления текстильных материалов, позволяющий придавать изделиям уникальные колористические эффекты, но и наиболее экологически адаптированный технологический процесс. Расширение

возможностей печатания пигментами связано с увеличением ассортимента связующих веществ, в особенности акриловой природы, выпускаемых отечественными производителями, и позволяет получать на текстильных материалах особые декоративные эффекты.

На основе изучения и сопоставления свойств десяти видов водных дисперсий акриловых латексов отечественного производства, используемых в лакокрасочной промышленности, показано их влияние на получение с их помощью на текстильном материале из хлопка покрытий с эффектами различной степени жесткости, гладкости или шероховатости, блеска или матовости, адгезионной прочности закрепления на субстрате. Исследования когезионных и других физико-механических свойств пленок, полученных на основе изучаемых акриловых полимеров, подтвердили возможность их применения для достижения искомых свойств. Установлено преимущество использования акрилового сополимера, модифицированного щелочным агентом, в качестве загустителя пигментных композиций, содержащих различные акриловые связующие для повышения показателей прочности закрепления пигментных покрытий на хлопчатобумажной ткани и получения наиболее ярко выраженных эффектов на поверхности напечатанных материалов. Выявлено, что вид загустителя оказывает существенное влияние на изменение колористических показателей получаемых узоров при использовании пигмента одной марки. Разработанные композиции на основе различных связующих обеспечивают получение необходимых эстетических эффектов, являются малокомпонентными и нетоксичными. Предложенная технология нанесения печатных составов на поверхность текстильного материала обеспечивает ему дополнительный рельеф и фактурность.

Полученные в работе результаты позволят создать новый ассортимент детских изделий на текстильной основе для стимуляции познавательной активности и развития психомоторных функций ребенка.

## СОЗДАНИЕ ТОВАРНОГО МАРКИРОВОЧНОГО ЭЛЕМЕНТА С ПОВЫШЕННОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАЩИТЫ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**Н. А. Мальгунова, Н. М. Сафьянников, И. П. Блинов, А. М. Киселев**

В настоящее время для маркировки различных товаров используются специальные элементы в виде этикетки, содержащей кодированную информацию. Однако, их изготовление требует сложного электронного оборудования с проверкой по криптографическим алгоритмам. При этом сохранение информации является нестабильным в условиях высоких температур [1].

Другой способ маркировки и идентификации товаров предусматривает наличие информации в цифровом виде, которая преобразована в форму штрих-кода [2]. Данный способ обеспечивает надежное сохранение информации в стандартных условиях эксплуатации, но имеет недостаток, который заключается в возможности ее потери при воздействии огня.

Известна структура огнестойкого текстильного материала с изнаночной и лицевой сторонами, на которой расположен печатный узор, формирующий совместно с поверхностью материала его цвет. Такой материал предназначен, главным образом, для изготовления защитной огнестойкой одежды [3].

С целью устранения указанных недостатков создан объемный маркировочный элемент с использованием двух контрастных ахроматических цветов (черный, белый), воспринимаемый электронными средствами телекоммуникаций. В этом случае элемент выполнен в виде тканой ленты, образованной переплетением основных нитей, изготовленных из тонкой тугоплавкой проволоки и уточных нитей, представляющих собой белое стекловолокно и черное углеродное волокно идентичной толщины, расположенных одна над другой и формирующих 100 %-но заполненные лицевые и подкладочные слои. Заданная комбинация нитей с определенным переплетением (четырёхремизный сатин) создает черные и белые информационные элементы различной ширины и их комбинация соответствует штрих-коду, воспринимаемому средствами телекоммуникаций [ 4 ].

Разработанные маркировочные элементы являются составной частью структуры ткани, они надежны, долговечны и сохраняются в любых условиях эксплуатации товара, включая экстремальные ситуации (пожары, стихийные бедствия, техногенные катастрофы и др.).

#### **Литература**

1. *Патент РФ* № 2199781, G 1, G06GK, опубл. 27.02.2003.
2. *Патент РФ* № 2345412, C 1, G06K 5/04, 2006.
3. *Патент РФ* № 2451775, C 2, D03D15/12, 2007.
4. *Положительное решение* о выдаче патента на изобретение по заявке № 2014102181/12 (003279) от 23.01.2014.

# **ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

## **КОАГУЛЯЦИОННО-ФЛОКУЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ЛИВНЕВЫХ СТОКОВ ПРЕДПРИЯТИЯ «ПРОМЫШЛЕННАЯ ГРУППА «ФОСФОРИТ»**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**А. С. Шишковская, Р. Ф. Витковская**

Поверхностные стоки, собранные с загрязненной территории считается сточной водой и должны очищаться до нормируемых санитарно-гигиенических показателей. Исследование качества очистки ливневых стоков с производственной территории «Промышленная группа «Фосфорит» и подбор реагентов для ее очистки – важный аспект экологических мероприятий, поскольку сточные ливневые воды это большие объемы жидкости которые необходимо очистить перед сбросом в канализацию. Актуальность подбора коагулянтов и флокулянтов для процесса очистки дренажных вод, обосновывается наименьшими экономическими затратами и эффективностью очистки воды.

На практике наиболее распространены методы: механические (осуществляются в аппаратах – решетки, отстойники, фильтры); химические (коагуляция, флокуляция, сорбция, седиментация); физико-химические (адсорбция, экстракция, флотация, ионный обмен); биологические (основанные на жизнедеятельности организмов в очищаемой воде); термические (концентрирование вод, окисление, огневое обезвреживание).

Для обоснования применения коагуляционно-флокуляционного метода были определены расчетным путем эффективности отстаивания в зависимости от гранулометрического состава взвешенных веществ и расчетное обоснование применения реагентной обработки поверхностных сточных на очистных сооружениях.

Коагуляция и флокуляция относятся к химическим методам очистки ливневых вод и основаны на объединении взвешенных частиц и выделении образовавшихся агрегатов, за счет силы тяжести, в осадок. Для реализации процесса очистки использовались методы исследования дозы коагулянта и флокулянта на качество очистки воды.

Подбор реагентов производился методом изучения сравнительных свойств коагулянтов, так же путем изучения кинетики процесса коагуляционно-флокуляционного метода очистки вод, и исследования процесса хлопьеобразования.

Так же определен эффект осветления в существующем резервуаре-накопителе. На основе этого были проведены экспериментальные исследования по подбору доз коагулянта и флокулянта, определена скорость процесса осветления воды и скорость осаждения взвешенных веществ.

В качестве коагулянтов тестировались следующие: сернокислое железо  $\text{FeSO}_4$ ; полиоксихлорид алюминия Аква-Аурат; алюминат натрия РАХ-18.

В качестве флокулянтов тестировали следующие: Праестол 2515; FLOPAM AN 945 SH; FLOMIN ALP 90 SH.

Для определения качества и эффективности очистки воды от фторидов, алюминия и фосфора фосфатов, определяли дополнительно.

Эксперименты по подбору коагулянта проводились на 12 пробах, с определёнными дозами коагулянта и флокулянта, получились следующие результаты: выбран коагулянт сульфат железа (II) – обеспечивает доочистку по фторидам и улучшение осаждаемости (укрупнения) взвеси; выбран флокулянт марки Праестол 2515, при обработке воды приводит к увеличению степени осветления воды.

На основании полученных результатов можно выдвинуть следующие предложения. Необходимо произвести замену некоторых установок на данных сооружениях, а именно решетки, поскольку они демонтированы и задерживание крупного мусора не происходит; песколовки необходимо реконструировать, поскольку некоторые стены расколоты и пропускают воду в почву, что может негативно отразиться на состоянии окружающей среды; применение подобранных реагентов (коагулянта и флокулянта).

# МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРОКРЕКИНГА ПАРАФИНОВ

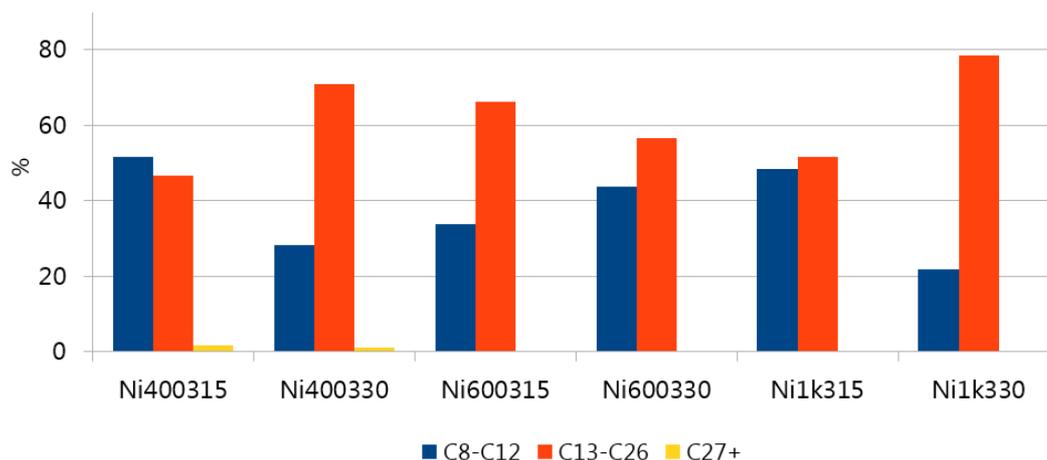
Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**С. С. Воробьев, Р. Ф. Витковская**

В настоящее время большое внимание уделяется новым путям получения синтетических углеводородных топлив и масел для авто- и авиатранспорта. Для этого предлагается применять несколько методов, схема одного из которых, например, предполагает газификацию биомассы, процесс Фишера-Тропша, гидрокрекинг и финальную очистку продуктов реакции. Каждый из этих этапов использует определенный тип катализаторов. Так, для синтеза по технике Фишера-Тропша хорошо зарекомендовал себя железный катализатор, а для гидрокрекинга на следующем шаге могут применяться как благородные металлы (Pt, Pd), так и более дешевые Ni, Mo, W, Co и их сочетания, а также сульфиды некоторых из них ( $WS_2$ ). В качестве носителей применяют цеолиты, монтмориллонит, порошки оксидов алюминия, кремния, титана и некоторые другие.

В своей работе в качестве инновации к имеющимся материалам исследована возможность использовать волокнистые стеклоткани с нанесенным методом пропитки и магнетронным распылением в низкотемпературной плазме никелем в реакции гидрокрекинга, так как стекловолокна обладают определёнными особенностями: гибкостью, термоустойчивостью, хорошей гидро- и газодинамикой.

Проведённые исследования показали положительные результаты: крекируемые парафины Sasolwax H1 ( $C_{20}-C_{40}$ ) при температуре 315–330 °C и начальном давлении  $H_2$  в 50 атм дробились до преимущественно  $C_8-C_{16}$ , что соответствует нужным фракциям. Дальнейшая перегонка позволит получить бензиновую ( $C_8-C_{12}$ ) и дизельную части ( $C_{13}-C_{26}$ ), а более высококипящие фракции отправить на повторный крекинг. **Рис.** показывает распределение продуктов крекинга по фракциям для образцов катализаторов с напыленным никелем, восстановленных в токе водорода при разных температурах в диапазоне 400–1000 °C.



### Распределение продуктов крекинга по фракциям

Несмотря на достигнутые результаты, необходимы дальнейшие исследования данных катализаторов, совершенствование методов нанесения, а также сравнение с иными активными компонентами.

## ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА СТЕКЛОВОЛОКНИСТОМ НОСИТЕЛЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОКРАШЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

**С. С. Воробьев<sup>1</sup>, Р. Ф. Витковская<sup>1</sup>, Б. Л. Горберг<sup>2</sup>, Л. С. Евгеньева<sup>1</sup>**

Не одно столетие окрашенные сточные воды от красильных производств беспокоят человечество. На данный момент разработано и успешно применяется большое количество разнообразных методов обесцвечивания и разрушения красителей. Одним из таких является фотокаталитическая деструкция.

В настоящее время промышленность использует различные носители для фотокатализаторов: это порошки и гранулы оксидов алюминия, кремния (силикагели), цеолиты и иные с нанесением активных компонентов: оксидов титана, меди и её окислов, причём показано, что наиболее реакционноспособным является  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Со сравнительно недавних

пор набирают популярность носители на основе стекловолоконистых сеток и кремнезёмных тканей ввиду химической инертности и способности принимать любые геометрические формы.

Для исследования возможности применения фотокатализаторов с нанесёнными методом магнетронного распыления в низкотемпературной плазме, разработанным в Ивановском государственном химико-технологическом институте, а также методом пропитки, были изготовлены образцы с  $\text{TiO}_2$  и медью. Проведённая серия экспериментов в реакторе с ультрафиолетовым излучением при  $\lambda = 254$  нм показала достаточную активность на уровне около 60 % для первого часа реакции и почти полное разложение красителей в течение 4–8 ч. Причём выявлено синэргетическое действие оксида титана и меди по сравнению с однокомпонентными катализаторами с теми же реагентами.

По опытным данным рассчитаны степени превращения, порядки и константы скорости реакции, сделаны выводы о целесообразности проведения дальнейших испытаний данных фотокатализаторов с улучшением их характеристик (увеличение удельной поверхности).

## **ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**И. В. Кочуров, Р. Ф. Витковская**

Известно, что водно-дисперсионные лакокрасочные материалы (ВД ЛКМ), получившие широкое распространение относительно недавно (в 80-х годах), приобрели свою популярность благодаря таким характеристикам, как экологичность и безопасность при использовании. Однако производство такого рода ЛКМ сопряжено с образованием сточных вод, образующихся при промывке оборудования (диссольверов, смесителей, фасовочных машин и т.п.). Состав сточной воды ВД ЛКМ определяется составом производимого материала при соответствующем разбавлении водой и может быть рассчитан из массовой доли нелетучих веществ. В настоящей ра-

боте используется модельный сток, который готовится путем соответствующего разбавления эмали для пола акриловой до получения массовой доли нелетучих веществ суспензии 2,9 % масс.

Сточная вода, образующаяся в процессе производства ВД ЛКМ, характеризуется высокой агрегативной устойчивостью, поэтому методы отстаивания не эффективны. Вследствие того, что в составе ВД ЛКМ содержатся тарные и пленочные консерванты биологические методы очистки такой воды также не эффективны. Поэтому наиболее логичным решением данной проблемы представляется организация локальной очистки сточной воды с последующим ее повторным использованием в дальнейших циклах производства ВД ЛКМ.

Наряду с известными вызывает интерес метод электрокоагуляции, который обеспечивает снижение содержания железа, цинка и алюминия ниже уровня ДК, кроме того, обеззараживает обрабатываемую воду позволяя, таким образом, ее хранить в течение длительного времени. Авторы предполагают, что использование метода электрокоагуляции для очистки сточной воды лакокрасочного производства, позволит использовать очищенную сточную воду в последующих циклах производства для изготовления этой же, либо другой продукции, где примеси органических веществ и ПАВов не влияют на конечное качество, например, в таких составах, как морилки на водной основе, пропитки для дерева, стеклоочистители для автомобильных стекол и т.п. Возможность длительного хранения сточной воды, обработанной методом электрокоагуляции, позволяет без риска ее загнивания многократно использовать для промывки оборудования, что позволит снизить в разы количество образующихся стоков.

Образующийся шлам, имеющий влажность 86 % при обработке методом электрокоагуляции на алюминиевых электродах и 84 % при реагентной коагуляции с использованием  $FeCl_3$ , также как и очищенная вода может использоваться в качестве наполнителя при изготовлении эмульсионных составов, например, на битумной основе.

### Параметры процесса электрокоагуляции

Алюминий АД-31	кг	0,33	125,00	41,25
NaCl	кг	0,20	6,80	1,36
Электроэнергия, затрачиваемая на анодическое растворение алюминия	кВт	16,00	3,48	55,68
Электрическая энергия для перемешивания обрабатываемой сточной воды в течение 1 ч (двигатель 3 кВт)	кВт	3,00	3,48	10,44

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ НА ПОЛИМЕРНЫХ НОСИТЕЛЯХ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**И. Г. Румынская, Р. Ф. Витковская, Е. П. Романова**

Конструирование эффективных каталитических систем на основе металлокомплексных соединений и полимерных носителей, которые могут быть использованы для окисления и очистки промышленных стоков, является на сегодняшний день одной из актуальных научных задач. Чрезвычайно перспективными для этих целей оказались комплексы трехвалентного железа с полидентатнымилигандами, полученными в ходе химической модификации полиакрилонитрила и сополимеров акрилонитрила [1].

В настоящей работе выполнен комплекс исследований, направленных на детальное изучение указанных полимерных носителей методами ИК-, УФ- и рентгеновской спектроскопии. Было показано, что единственными структурами, способными присоединять каталитически активное железо, являются короткие (не более двух циклов) гетеросопряженные

циклические последовательности. Ионы металла могут координироваться с этими гетероциклами только в том случае, если последние предварительно подвергаются окислению, т. е. образуют в качестве интермедиата N-оксиды. Присоединение каталитического железа происходит именно по кислороду N-оксида. Показано, что при проведении модификации полимеров в бескислородной среде активные центры не образуются.

Следует отметить также, что в условиях изменения во времени стехиометрии реакции полимерных превращений и, возникающей в ходе многоступенчатой модификации большей по сравнению с исходным полимером гибкости цепи, становится возможным образование комплексов гетероциклов друг с другом. Проявление комплексообразования удалось наблюдать в ИК-спектрах поглощения. Исследование таких комплексов показало их неспособность к координации железа. Наибольшее количество подобных структур оказывается в теле полимерного носителя, а на поверхности располагаются в основном циклические N-оксиды, которые и становятся затем ядрами каталитически активной частицы. В составе такой наноразмерной (от 50 до 70 нм) частицы железо, по данным EXAFS и электронной микроскопии [2], связано с двумя атомами кислорода и тремя атомами азота, при этом количество атомов железа может быть от одного до двух.

### Литература

1. Витковская Р.Ф., Румынская И.Г., Смирнов А.Ю. // Химические волокна. 2008. № 3. С. 26–28.
2. Витковская Р.Ф., Румынская И.Г., Сапрыкина Н.Н., Смирнов А.Ю. // Химические волокна. 2013. № 5. С. 30–35.

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МАГНЕЗИАЛЬНО-СОЛЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**А. Э. Носова, П. П. Власов**

На территории Российской Федерации накоплено более 80 млрд. т твердых отходов. Существующие методы утилизации отходов позволяют снизить площади полигонов, но не позволяют достичь желаемой эффективности, отличаются высокой стоимостью, сложностью аппаратного оформления, образованием вторичных загрязнений, трудностью их утилизации. Поэтому актуальны исследования по поиску новых эффективных методов. Одним из таких методов может быть использование техногенных отходов в качестве заполнителей в минеральной магнезиально-солевой композиции (ММСК).

ММСК получается смешиванием оксида магния с 30%-м водным раствором  $MgCl_2$  (2 весовые части  $MgO$  на 1 весовую часть безводного  $MgCl_2$ ). Вследствие образования полимерной структуры из атомов  $Mg$ , связанных друг с другом посредством гидроксильных групп, молекул воды и ионов хлора, смесь через несколько часов в результате отвердевания дает белую, очень прочную и легко полирующуюся массу.

В отличие от природных материалов, магнезиальное вяжущее имеет аномально высокие показатели по прочности на растяжение и изгиб (до 20 МПа и выше), что связано с особенностями затвердевшего магнезита, в котором присутствуют кристаллизующиеся в виде волокон оксихлориды магния. Волокнистые кристаллы не только повышают прочность композиции, но и действуют как армирующий материал.

При использовании магнезиального вяжущего в строительных смесях, особенно с добавками силикатов магния, образуется плотный материал без пор, обладающий высокой износостойкостью, масло- и бензостойкостью и водонепроницаемостью.

Для определения влияния техногенных отходов на прочность композиции, был изготовлен контрольный образец. Для его получения смешивали оксид магния с раствором хлорида магния (плотность  $1250 \text{ кг/м}^3$ ) в массовом соотношении 1:1. При приготовлении смеси в нее добавляли 3 %

шунгита. Через 7 суток после изготовления образца его прочность составила 23,2 МПа.

Для того что бы оценить влияние заполнителей на прочность композиции, были изготовлены образцы, с таким же составом как и контрольный образец, менялись только количество и вид заполнителя.

В качестве заполнителей были использованы металлургический шлак и зола от сжигания осадка ГУП «Водоканал».

Для начала были изготовлены образцы с 20 % отхода от массы вяжущего. В процессе изготовления наблюдалось, что смесь с золой (образец № 1) немного гуще, чем смесь с тем же количеством металлургического шлака (образец № 2). Результаты испытания образцов показали, что образец № 1 имел прочность 24,1 МПа, а образец № 2 – 19,6 МПа.

Далее были изготовлены образцы № 3 и № 4 с содержанием 40 % от массы вяжущего золы и металлургического шлака соответственно. Прочность образца № 3 составляла 26,9 МПа, а прочность образца № 4 – 18,1 МПа.

Так как зола более гигроскопична, чем шлак, то были изготовлены образец № 5, содержащий 20 % золы и 40 % шлака, и образец № 6, содержащий 40 % золы и 20 % шлака. Смесь в обоих случаях получилась достаточно густая. Комбинация двух отходов в первом случае увеличила прочность композиции до 30,6 МПа, а во втором показала примерно такую же прочность, как и в контрольном образце 22,7 МПа.

Для того, чтобы определить прочность вяжущего с максимальным количеством заполнителей, был изготовлен последний образец с содержанием 40 % золы и 40 % шлака. Смесь получилась густая, выкладывалась в формы с помощью лопатки. В результате прочность такого образца была 18,2 МПа, что меньше чем контрольный образец, но одинаковая по сравнению с образцом, содержащим шлак в количестве 40 %. Такая смесь является менее технологичной по сравнению с предыдущими композициями, вследствие ее густоты.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ ЖЕСТКОСТИ В РЕГЕНЕРАЦИОННОМ РАСТВОРЕ Н – КАТИОНИТОВОГО ФИЛЬТРА

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

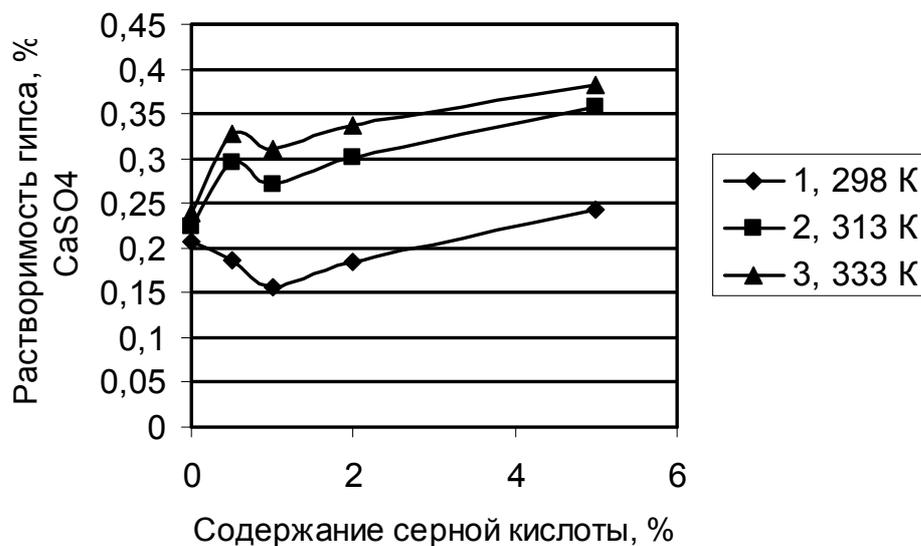
**Л. Ю. Александрова, П. П. Власов**

Для регенерации Н-катионитовых фильтров используется примерно 2%-й раствор серной кислоты. В результате вытеснения солей жесткости из Н-катионита образуется дигидрат сульфата кальция, который выделяется вне зоны нахождения катионита, за счет регулирования скорости подачи регенерационного раствора с учетом индукционного периода кристаллизации гипса. Для возможности использования растворов, содержащих серную кислоту, в процессе восстановления Na-катионитового фильтра необходимо сравнить растворимость гипса в системах  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  /  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  /  $\text{SO}_4^{2-}$  –  $\text{H}_2\text{O}$ . Для уточнения растворимости гипса в системе  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  /  $\text{SO}_4^{2-}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  нами проведены исследования в диапазоне температур 25–60 °С.

Растворимость гипса в этой системе определяли изотермическим методом. Для этого в раствор, содержащий компоненты системы  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  /  $\text{SO}_4^{2-}$  –  $\text{H}_2\text{O}$ , вводили избыток гипса и выдерживали при постоянной температуре в течение 12 ч, что достаточно для установления равновесия между жидкой и твердой фазами. Концентрацию серной кислоты при изучении растворимости сульфата кальция меняли в диапазоне 0,5–5,0 %.

Повышение концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к увеличению растворимости гипса, которая изменяется в пределах 0,207–0,242, 0,225–0,358, 0,240–0,382 % при температурах 25, 40, 60 °С соответственно (**рис.**). При температуре 25 °С растворимость гипса в изученном диапазоне концентрации серной кислоты в основном меньше таковой в воде. При температуре 40 и 60 °С наблюдается в начале увеличение растворимости гипса при содержании 0,5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а при дальнейшем возрастании концентрации до 5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  происходит постепенное уменьшение концентрации сульфата кальция в растворе. Растворимость гипса при температурах 40 и

60 °С в рассмотренном диапазоне концентрации серной кислоты больше таковой в воде.



**Растворимость гипса в системе  $H^+$ ,  $Ca^{2+} / SO_4^{2-} - H_2O$   
в диапазоне температур 25–60 °С**

Катион магния из катионита полностью переходит в регенерационный раствор. Как видно из табл. ионы магния в количестве 0,5 % всаливают сульфат кальция.

**Растворимость в системе  $H^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+} / SO_4^{2-} - H_2O$**

Температура, °С	Жидкая фаза, %			Твердая фаза
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	
25	0,49	0,5	0,311	Гипс
	0,98	0,5	0,341	
	1,96	0,5	0,307	
	4,90	0,5	0,348	
	-	0,5	0,240	
40	0,49	0,5	0,189	
	0,98	0,5	0,268	
	1,96	0,5	0,311	
	4,90	0,5	0,251	
	-	0,5	0,233	

## **ХИМИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ РЕКИ ИВАНОВКА БАССЕЙНА РЕКИ АМУР**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

<sup>2</sup>Дальневосточный государственный аграрный университет

**С. Г. Харина<sup>1</sup>, Ж. А. Димиденок<sup>2</sup>, Д. Ю. Гаращук<sup>2</sup>**

Важным элементом ландшафта являются водоемы, которые несут хозяйственную, рекреационную нагрузку, и в то же время трудно переоценить их значение в сохранении устойчивости природных экосистем. Малые реки – важнейший компонент окружающей среды. От их состояния во многом зависит качество воды в средних и крупных реках. Основной причиной ухудшения качества вод является загрязнение в результате сельскохозяйственного и промышленного природопользования. Ведущим фактором, определяющим интенсивность эвтрофикации, является поступление в водоемы значительного количества биогенных элементов.

Река Ивановка – малая река бассейна реки Амур. Начинается на заболоченном участке Зейско-Буреинской равнины. Относится к дальневосточному типу рек с преобладанием дождевого питания. Протекает по равнинной местности через сельскохозяйственные ландшафты южной части Приамурья. Кроме того в реку попадают стоки вскрышных вод Ерковецкого угольного разреза, на котором производится добыча угля открытым способом. Оценка техногенного воздействия на водные объекты Зейско-Буреинской равнины является важным и необходимым условием рационального природопользования в бассейне реки Амур.

Исследования проводили в 2011-13 гг. на базе лабораторий кафедр «Экология, почвоведение и агрохимия» и «Химия» ФГБОУ ВПО Дальневосточного государственного аграрного университета.

По показателям (перманганатная окисляемость, биохимическое потребление кислорода) поверхностные воды относятся к классу умеренно загрязненных и загрязненных. Содержание в поверхностных водах реки Ивановка аммонийного и нитратного азота в период исследований не превышало гигиенический норматив, превышение рыбохозяйственного норматива достигало 7 раз по аммонийному азоту и 4,9 раза по нитритному азоту, когда в воде реки был установлен дефицит растворенного кисло-

рода. По содержанию нитратов вода соответствовала классу «загрязненная» и «грязная». В годы с оптимальным количеством осадков не наблюдалось превышения нормативов по содержанию нитритов.

Количество минерального фосфора в воде превышало нормативы для рыбохозяйственных целей в 1,3-2,5 раза. В результате исследований выявлено, что содержание в поверхностных водах р. Ивановка таких высокотоксичных элементов, как свинец и кадмий находится ниже уровня ПДК для водоемов культурно-бытового назначения. Наряду с этим отмечается превышение рыбохозяйственного ПДК по таким металлам, как цинк, свинец.

Таким образом, река Ивановка испытывает высокую техногенную нагрузку в результате выноса биогенных элементов и тяжелых металлов при ливневых осадках с территорий сельскохозяйственного природопользования и сброса вскрышных вод Ерковецкого угольного разреза.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ КАК ФЛОКУЛЯНТОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Санкт-Петербургский государственный технологический университет  
растительных полимеров

**В. А. Липин**

Процесс сгущения является важной составной частью технологии производства глинозема из всех видов используемого для этой цели сырья. Наиболее мелкие частицы в основном определяют скорость сгущения и производительность оборудования для его осуществления. Интенсификация сгущения трудноотстаиваемых пульп достигается за счет использования флокулянтов.

Полимеры на основе акриловой кислоты хорошо растворимы в воде и щелочных средах. Они проявляют высокую флокулирующую способность по отношению к частицам твердой фазы, образующимся в технологии переработки сырья по способу Байера и спекания. Флокулянты необ-

ратимо адсорбируются на поверхности твердых частиц, обеспечивая высокую скорость осаждения и удовлетворительную чистоту раствора.

В способе Байера флокулянты используют при отделении красного шлама, сгущении соды и других солей, классификации и фильтровании гидроксидов алюминия. Наибольший интерес для процесса сгущения пульпы красного шлама при производстве глинозема из бокситов представляют синтетические флокулянты, синтезированные на основе полиакриламида, сополимера акриламида с акриловой кислотой или акрилатом. Минимальную флокулирующую способность проявляют флокулянты с наиболее выраженными анионогенными свойствами, минимальную – флокулянты неионогенного характера [1]. Использование синтетических флокулянтов взамен и в дополнение к традиционной для глиноземного производства ржаной муки позволяет более, чем в 1,5 раза увеличить скорость слива и сгущения красного шлама.

В технологии производства глинозема из нефелинов по способу спекания флокулянты используются для отделения белитового шлама, шламов обескремнивания, сгущения гидроксидов алюминия и отделения содопродуктов [2–4].

В технологии отделения белитового шлама с использованием флокулянтов, имеющих торговую марку «Алklar», позволило упростить аппаратное оформление путем замены операции фильтрования сгущением, повысить производительность оборудования и снизить расход материально-энергетических ресурсов.

Синтетические флокулянты применяются также в процессах сгущения и осветления растворов при отделении гидроксида алюминия [5, 6]. При использовании флокулянта, имеющего торговую марку «Налко», скорость сгущения тригидроксида алюминия повышается в 2-4 раза.

Для каждого конкретного случая определяется оптимальная дозировка флокулянта, которая зависит от ионного характера реагента и от молекулярной массы полимера.

Важной задачей является подбор рационального типа флокулянта, конструкции узла ввода флокулянта в сгуститель, узлов загрузки пульпы и слива раствора. Для сокращения расхода флокулянта необходимо использовать автоматизированную систему управления процессом сгущения,

обеспечивающую стабилизацию содержания твердого в сливе при минимальном расходе флокулянта.

Практически повсеместно глиноземными предприятиями используются флокулянты зарубежного происхождения. Ввиду значительной стоимости флокулянтов зарубежного изготовления, которые в настоящее время повсеместно используются, целесообразно освоение производства отечественных эффективных и достаточно дешевых флокулянтов.

Сравнительные результаты испытаний флокулянтов показали, что отечественные флокулянты не уступают по эффективности импортным, а в отдельных случаях даже превосходят их.

### Литература

1. Крылова Г.К., Репницкая О.А., Краус И.П. Синтетические флокулянты в процессе сгущения красного шлама // В сб. «Исследование новых процессов и аппаратов в производстве глинозема и попутных продуктов». Л.: ВАМИ, 1985. С. 31–36.

2. Крылова Г.К., Кутькова Н.Н., Краус И.П. Применение синтетических флокулянтов для сгущения белитового шлама // В сб. «Комплексная переработка глиноземсодержащего сырья». Л.: ВАМИ, 1987. С. 39–43.

3. Афанасьева В. Н., Кузнецов А.А., Жуков А.Г. Использование флокулянтов для сгущения пульп глиноземного производства // В сб. «Интенсификация глиноземного производства». Л.: ВАМИ, 1988. С. 66–69.

4. Seytenov R.A., Lipin V.A. New technologies for difficult to filter substances in alumina refinery // Light Metals. 2015. P. 97-101.

5. Устич Е.П., Луцкая Л.П. Еремеев Д.Н. Интенсификация процесса сгущения гидроксида алюминия и осветления маточного раствора с использованием флокулянта фирмы «Налко Кэмикал» // Цветные металлы. 1998. № 6. С. 28–30.

6. Аникеев В.И., Еремеев Д.Н., Ананьева Н.Н. Флокулянты для сгущения гидроксида алюминия // В сб. «Совершенствование технологии процессов получения глинозема» СПб.: ВАМИ, 2005. С. 94–100.

# СИНТЕЗ МЕТАНОЛА НА МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА СМЕШАННЫЙ ОКСИД $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Лодзинский технический университет (Польша)

**P. Mierczynski, R. Ciesielski, O. Shtyka, T. P. Maniecki**

Метанол является одним из основных продуктов многотоннажного производства с использованием гетерогенных катализаторов. Он широко используется для получения множества ценных химических веществ, например, формальдегида, хлорметана, аминов, уксусной кислоты, и многих других. Мировое производство метанола превышает 100 млн. т. в год и спрос на него постоянно растет, что связано с использованием метанола в качестве топлива или как добавки к топливу, а также для получения высокооктановых бензинов. В последнее время большое внимание было сосредоточено на развитии альтернативных источников энергии, которые включают также топливные элементы, работающие на метаноле.

В настоящее время метанол в основном синтезируют из синтез-газа (1). Предпочтительней в этом процессе использование диоксида углерода из атмосферы (2):



На протяжении многих лет данный процесс проводят на медных катализаторах, разработанных в 60-х годах прошлого века. Обычно для этих целей используют медь, нанесенную на смешанный оксид  $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . Процесс синтеза метанола проводят при относительно высокой температуре и высоком давлении (200–300 °С, 5–10 МПа).

Основной целью данного исследования было определение влияния содержания меди (10, 20, 40 %) и присутствия промотора (палладий) на физико-химические и каталитические свойства полученных катализаторов в реакции синтеза метанола.

Исследуемые монометаллические  $\text{Cu/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  и биметаллические  $\text{Pd-Cu/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторы были приготовлены методом мокрой пропитки. В качестве носителя использовали смешанный оксид, который был

получен методом соосаждения соответствующих гидроксидов с использованием в качестве осадителя аммиака.

Физико-химические свойства полученных каталитических систем исследовали методами: Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ  $H_2$ ), температурно-программированное десорбция аммиака (ТПД  $NH_3$ ), рентгеноструктурный анализ (РСА), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (Фурье-ИКС). Тесты каталитической активности проводили в безградиентном реакторе при температуре 220 °С и давлением 3,5 МПа.

Результаты измерения удельной поверхности подтвердили, что для исследуемых систем увеличение содержание меди приводит к снижению удельной поверхности, аналогичный эффект наблюдался и для промотированных палладием катализаторов.

Кривые ТПВ показали, что восстановление происходит в несколько этапов в интервале температур 150–900 °С. Для медных катализаторов зарегистрированы перекрытые пики, из которых первые два связаны с восстановлением малых и больших кристаллов  $CuO$ . Тогда как последующие – с восстановлением  $CuO$ , который взаимодействует с поверхностью носителя. Зарегистрированные эффекты в интервале температур 400–600 °С связаны с восстановлением поверхностных форм кислорода в структуре оксида церия (IV):  $CeO_2$  до  $CeO_{2-x}$  (где  $0 < x < 1$ ), в то время как эффекты при высокой температуре 900 °С связаны с восстановлением  $CeO_2$  до  $Ce_2O_3$ .

Анализ фазового состава методом РСА указывает на наличие кристаллографических фаз  $CuO$  и  $CeO_2$  в монометаллических медных катализаторах (прокаленных при 400 °С) и дополнительной фазы  $PdO$  в случае биметаллических катализаторов  $Pd-Cu/CeO_2-Al_2O_3$ .

Результаты ТПД  $NH_3$  показали, что с увеличением содержания меди в исследуемых катализаторах их общая кислотность уменьшается.

В соответствии с результатами исследований каталитической активности, увеличение содержание меди увеличивает степень конверсии  $CO_2$ . Наибольшую активность продемонстрировал катализатор  $Cu(20\%)/CeO_2 \cdot Al_2O_3$ , который имел высокую степень конверсии  $CO_2$  при 400–600 и 900 °С, и высокую селективность по отношению к основному

продукту реакции. Также было подтверждено увеличение каталитической активности для промотированных катализаторов.

*Работа выполнена в рамках проекта 0305/IP2/2015/73.*

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ПАРОВОМ РИФОРМИНГЕ МЕТАНОЛА**

Лодзинский технический университет (Польша)

**P. Mierczynski, R. Ciesielski, A. Kedziora, O. Shtyka, T. P. Maniecki**

С интенсивным ростом цен на топливо, а также с сокращением запасов нефти и угля вопрос о переходе на альтернативные виды топлива приобретает особую актуальность. Одним из перспективных направлений является водородная энергетика, где в качестве основного энергоносителя используется водород, а для выработки электроэнергии на его основе применяются топливные элементы. Они представляют собой электрохимические устройства, производящие электроэнергию за счет химической реакции окисления водорода кислородом и характеризуются высоким коэффициентом полезного действия и чистым выхлопом (образуется только вода и тепло во время использования). Более того, простота их конструкции позволяет использовать их в автомобилях, а также в стационарных установках от малых до средних размеров.

В качестве топлива могут также быть использованы метанол, этанол, метан, аммиак и др. Наибольшее практическое значение имеют в настоящий момент водородные и метанольные топливные элементы. Метанол может быть использован непосредственно в прямом метанольном топливном элементе или быть предварительно риформирован для получения водорода, который далее используется в топливном элементе.

Основная цель данного исследования – изучение влияния содержания меди на физико-химические свойства медных катализаторов и определения их каталитической активности в окислительно-паровом риформинге

метанола. Для достижения данной цели были приготовлены катализаторы путем нанесения меди ( $\text{Cu} = 5\text{--}65 \text{ \%мас.}$ ) на многостенные углеродные нанотрубки (МНУТ).

Физические и химические свойства катализаторов были исследованы с помощью термогравиметрии (ТГ), БЭТ, рентгеноструктурного анализа (РСА), Фурье-ИКС, температурно-программированного восстановления (ТПВ), хемосорбции  $\text{CO}$ , температурно-программированной десорбции (ТПД  $\text{NH}_3$ ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и сканирующей электронной микроскопией с рентгеновским микроанализом (СЭМ-ЭДС). Каталитические свойства были изучены в реакции окислительно-парового риформинга метанола с использованием проточного кварцевого реактора при атмосферном давлении и при температурах 200 и 300 °С.

Результаты термического разложения показали, что прокаливание при 350 °С является достаточным для полного разложения прекурсора меди и получения стабильной оксидной формы катализатора.

Измерение удельной поверхности и хемосорбции  $\text{CO}$  для каталитических систем подтвердили, что с увеличением содержания активной фазы происходит уменьшение удельной поверхности катализаторов и степени дисперсности металлической фазы меди.

Исследование склонности к восстановлению подтвердили двухступенчатый механизм процесса. Наблюдаемые эффекты восстановления на профилях ТПВ связаны с восстановлением двух форм меди:  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$ .

Результаты анализа фазового состава медных катализаторов как после прокаливания при 350 °С, так и после восстановления при температуре 300 °С в потоке смеси газов 5 %  $\text{H}_2$  – 95 %  $\text{Ar}$  подтвердили присутствие МНУС и фазы  $\text{CuO}$ .

С помощью РФЭС определили наличие металлической меди,  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхности восстановленных катализаторов, что согласуется с результатами ТПВ медных катализаторов.

Полученные данные каталитических тестов исследуемых систем показали, что активация медных катализаторов в потоке смеси газов (5 %  $\text{H}_2$  – 95 %  $\text{Ar}$ ) приводит к увеличению активности катализаторов. Аналогичный эффект прослеживался также при увеличении содержания меди в катализаторе. Максимальная степень конверсии наблюдалась для

катализатора с содержанием меди 20 масс. %. Более того, повышенное содержание активной фазы в системе приводит к увеличению образования монооксида углерода, который является одним из побочных продуктов окислительно-парового риформинга метанола.

*Работа выполнена в рамках проекта DEC-2012/05/D/ST8/0285.*

## **ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ФИБРОИНА ШЕЛКА**

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

**Е. С. Сашина, А. Ю. Голубихин, А. И. Сусанин**

Устойчивый интерес к препаратам и материалам на основе природных полимеров обусловлен их способностью к биосовместимости, нетоксичностью, биодegradации. Одним из перспективных в этом отношении представляется биополимер фиброин, вырабатываемый в виде волокна различными видами пауков, но основная масса производимого сырья потребляется текстильной промышленностью. Непрядомые короткие волокна, отходы шелкопроизводства находят пока ограниченное применение, хотя в этом направлении ведутся интенсивные исследования. В первую очередь, интерес к фиброину связан с его уникальными свойствами, которые обусловлены аминокислотным составом этого белка.

Из всех направлений исследований по изысканию способов утилизации отходов фиброина и созданию препаратов и материалов на его основе можно выделить два. Первое связано с поиском путей наиболее эффективного гидролиза полимера и получения набора ценных аминокислот. Такие гидролизаты уже сейчас широко используются, например в косметологии. Второе направление предусматривает перевод фиброина в растворенное состояние и формование из полученных растворов волокнисто-пленочных или объемных материалов. Здесь можно упомянуть пленочные материалы, например для контактных линз, обладающие высокой светопропускающей способностью и устойчивые к действию влаги, химических сред, бактерий и др., капсулы-носители лекарственных препаратов, может быть использован для создания имплантатов на основе собственных клеток. Такие им-

плантаты биологически инертны, прочны, способны к биорезорбции и биодеградации, поддерживают адгезию и пролиферацию клеток и разрушаются с образованием нетоксичных продуктов.

В работе приведены способы получения биосовместимых продуктов переработки отходов шелкового производства и охарактеризованы составы и свойства получаемых материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке и высшей школе Санкт-Петербурга.*

### Авторский указатель

- Ciesielski R. 69, 162, 164  
Kedziora A. 164  
Maniecki T. P. 69, 162, 164  
Mierczynski P. 69, 162, 164  
Shtyka O. 69, 162, 164  
Zhang Baode 71  
Абалов И. В. 71  
Авакумова А. В. 109  
Агафонов А. В. 50  
Аитова А. Н. 124, 126, 128  
Аким Э. Л. 112, 114  
Александрова Л. Ю. 156  
Алексеева О. В. 50  
Амирова А. И. 36, 39  
Ананьева Е. П. 80  
Андреев В. А. 83  
Анферова М. С. 74, 76  
Артамонова Т. В. 103  
Асташкина О. В. 11, 13  
Багровская Н. А. 50  
Базанов А. Ю. 88  
Байкова В. С. 109  
Баскова О. Ю. 123  
Безруков А. А. 9  
Белякова А. И. 109  
Биба Ю. С. 132  
Блинов И. П. 144  
Боголицын К. Г. 43  
Бойцова Т. А. 43  
Бочек А. М. 17, 19, 21, 22, 25, 26, 29,  
31, 74, 76  
Бражникова Е. Н. 74, 76, 98  
Бровко О. С. 43  
Бронников С. В. 47  
Буринская А. А. 124, 126, 1128  
Бурсиан А. Э. 33  
Бусыгин К. Н. 6, 100  
Вальчук Н. А. 43  
Васильев М. П. 137  
Виноградов Н. В. 114  
Виноградова Л. Е. 8  
Витковская Р. Ф. 146, 148, 149, 150,  
152  
Власов П. П. 154, 156  
Власова Е. Н. 25, 26, 71  
Волчек Б. З. 25, 26  
Воробьев С. С. 148, 149  
Воронова М. И. 90  
Вохидова Н. Р. 94  
Гаврилова И. И. 31  
Гавронская К. А. 98  
Галактионова А. Ю. 134  
Галашина В. Н. 85  
Галицын В. П. 41  
Гарашук Д. Ю. 158  
Гоглева О. А. 83  
Гойхман М. Я. 71  
Голубихин А. Ю. 166  
Горбачев С. А. 65  
Горберг Б. Л. 149  
Гофман И. В. 19, 29, 31, 71  
Гребенников С. Ф. 6  
Давыдов С. А. 136  
Дашенко Н. В. 134, 140  
Дерябин К. В. 33

- Димиденок Ж. А. 158  
Добрынская Т. И. 19  
Дянкова Т. Ю. 123  
Евгеньева Л. С. 149  
Евдокимова Н. А. 140  
Епишкина В. А. 136, 142  
Ерохина О. А. 114  
Ефремова Ю. Д. 128  
Жуковский В. А. 106  
Журавлева М. С. 109  
Забивалова Н. М. 19, 22, 25, 26, 29, 74, 76  
Захаров А. Г. 88, 90  
Захарова Н. В. 39  
Золотова Ю. И. 83  
Иванов В. К. 88  
Иванов Д. К. 63  
Иванов К. Г. 63  
Иванов О. М. 60  
Иванова А. И. 41  
Иванова С. Ю. 60  
Казаков Я. В. 43  
Казиев И. А. 138  
Калугина М. С. 130  
Каширский Д. А. 6, 56, 100, 103  
Киселев А. М. 58, 130, 134, 138, 140,  
141, 144  
Ковалев Д. С. 47  
Ковалева Т. В. 141  
Ковжина А. Л. 107  
Кодирхонов М. Р. 119  
Козина Н. Д. 66  
Кондратьев В. В. 91, 93  
Кондратьева Н. Е. 93  
Коновалова А. А. 65  
Королева Е. В. 142  
Костромин С. В. 47  
Котельникова Н. Е. 80  
Кочеткова Т. А. 126  
Кочуров И. В. 150  
Крежевских О. С. 66  
Купряхина Е. В. 15  
Курлыкин М. П. 33  
Куров В. С. 117  
Курова А. А. 98  
Лаврентьев В. К. 19, 21, 22, 25, 26  
Лебедева М. Ф. 19, 31  
Лейман В. И. 65, 66  
Липин В. А. 159  
Лысенко А. А. 9, 11, 16  
Майбуров С. П. 63  
Мальгунова Н. А. 144  
Маркин Г. И. 41  
Мартакова Ю. В. 80  
Марченко Т. С. 107  
Межеумов И. Н. 41  
Мидуков Н. П. 117  
Михаилиди А. М. 80  
Михайловская А. П. 54, 56, 130  
Морыганов А. П. 85  
Москалюк О. А. 58  
Муравьев А. А. 21  
Мызников Л. В. 103  
Назарова О. В. 83  
Некрасова Т. Н. 83  
Немилов В. Е. 106

- Новоселов Н. П. 21, 22, 25, 26, 56, 91, 93  
Носова А. Э. 154  
Осовская И. И. 65, 66, 107, 109  
Останен А. В. 123  
Пак В. Н. 98  
Паламарчук И. А. 43  
Панарин Е. Ф. 31, 78, 83  
Пахомов П. М. 4, 41  
Перминов Я. О. 15  
Погудкина А. А. 41  
Полянский А. В. 106  
Помогайло С. И. 94  
Попова Е. Н. 19, 21  
Примаченко Б. М. 58  
Прусов А. Н. 88  
Прусова С. М. 88  
Пряжникова В. Г. 132  
Ран Д. Х. 132  
Рассказова Н. Я. 114  
Рашидова С. Ш. 94  
Родионова А. Н. 50  
Романова Е. П. 152  
Румынская И. Г. 152  
Сазанов Ю. Н. 21  
Саклакова Е. В. 8  
Сапрыкина Н. Н. 80, 83  
Сасина А. С. 83  
Сафонова Л. П. 52  
Сафьянников Н. М. 144  
Сашина Е. С. 100, 103, 166  
Серенко М. С. 54, 56  
Серов И. В. 19, 22, 25, 26  
Серова Н. Е. 130  
Симонова М. А. 39, 45  
Смолин А. М. 91, 93  
Смолин А. С. 117  
Соколов В. В. 121  
Спирина Т. Н. 21  
Строкин К. О. 58  
Сусанин А. И. 166  
Тарабукина Е. Б. 39, 45  
Телегин Ф. Ю. 132  
Теньковцев А. В. 33, 36  
Толстопятова Е. Г. 91, 93  
Трегелева Л. Р. 107  
Тюрина В. О. 66  
Федорова Н. С. 123  
Федорова Ю. Е. 8  
Филимонов Р. П. 138  
Филиппов А. П. 36, 39, 45  
Харина С. Г. 158  
Хижняк С. Д. 41  
Хрипунов А. К. 83  
Целмс Р. Н. 142  
Цыбук И. О. 16  
Чельшев А. М. 6  
Четвериков К. В. 141  
Чухчин Д. Г. 43  
Шахмин А. Л. 80  
Шевчук И. Л. 29, 31  
Ширшова Е. П. 137  
Шишковская А. С. 146  
Шмуклер Л. Э. 52  
Щербаков А. П. 63  
Юрьева И. В. 142

Научное издание

# **СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

## **ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

Международной научной конференции

Оригинал-макет подготовлен А. П. Михайловской

Подписано в печать 01.10.15.

Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>

Печать трафаретная. Усл. печ. л. 9,9. Тираж 200 экз. Заказ 802

<http://publish.sutd.ru>

Электр. адрес: [chem.sutd@yandex.ru](mailto:chem.sutd@yandex.ru)

Отпечатано в типографии ФГБОУВПО «СПГУТД»

191028, Санкт-Петербург, ул. Моховая, 26